1942 SEPTEMBRE - OCTOBRE 1942

Fascicules nos 9 - 10

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

POLITECHNIKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Oświęcim

P 334/42

DOCUMENTATION

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

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 (5e)

COMMISSION D'IMPRESSION :
MM. G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS

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

SOMMAIRE

ART (A.)..... 320
ACKERMANN (A.). C.P.100
ADELL (B.)..... C.P.96
ADLER (E.)..... 322
AGREN (G.). 321, 327,333
AKIYAMA (H.)... C.P.90
ALAPENSO (H.)... 323
ALBER (H.-K.)... 334
AMIEL (J.).. 288, C.P.83
AMIOT (R.)..... C.P.101
ANDERSON (S.)... C.P.98
ANGELESCU (E.).. C.P.103
ANGLA (B.)..... 318
ANGLADE-THÉVENET (S.)..... C.P.103
ANNAU (E.)..... 310
ANTENER (I.).... 304,306
APPEL (W.)..... C.P.91
ARAI (T.)..... 314
ARAKI (T.)..... 317
ARENS (J.-F.).... 310
ARIYAMA (H.)... 338
ARMENTANO (L.). 338
ARNOLD (H.).... 316
ARNOW (E.)..... 321
ARON (H.)..... 329
ARROWSMITH (J.). C.P.100
ASINGER (F.).... 290
ASTRUP (T.)..... 320
AUGER (P.). 338, C.P.81
AUOSTENBERGER (P.) 320
AUSTERWEIL (G.). C.P.101
AXELROD (B.)... 332
BACKER (J.-H.).. 280,293
BADOCHE (M.)... 309
BAHR (K.)..... 318
BAKER (A.)..... C.P.102
BALAREW (D.)... C.P.86
BALLS (A.-K.)... 332
BANG (N.-H.).... 293,297
BANGA (I.)..... 319
BARBIER (D.).... C.P.91
BARKOVSKY (C.).. 313,293
BARNES (D.)..... 322
BARRER (R.-M.). C.P.104
BARROW (R.-F.).. C.P.96
BARTHENHEIER (J.)..... 312
BASINSKI (A.).... C.P.102
BASTIEN (P.).... C.P.100
BATSCHWAROW (W.)..... 333
BAUER (E.)..... 338
BAUER (H.)..... 330
BAUM (G.)..... 298
BAUMGART (E.).. 338
BAUMGARTEN (P.) 285
BAXTER (S.)..... C.P.94
BAYER (O.)..... 291
BEARD (H.-H.).. 325
BEHRINGER (H.). 307
BEINERT (H.).... C.P.100
BENEND (W.).... 306
BENKNER (H.-G.). 331
BENNHOLDT-THOMSEN (C.).. 330
BENTOR (Y.)..... 287
BERENDT (H.)... C.P.93
BERLANDE (A.).. 302
BERMAN (A.-L.).. 320
BERT (L.)..... 293
BERT (P.)..... 293
BERTHELOT (A.).. C.P.81
BERTRAND (D.).. 285
BERTRAND (G.).. 291,308
BESENDARF (H.). 280
BESSO (Z.)..... 335
BEUTMANN (G.).. 328
BIEHLER (W.)... 331
BIELENBERG (W.) C.P.101
BIGET (P.)..... 316
BILLETER (J.-R.). 289
BINKLEY (S.).... 330,333
BIRD (H.)..... 330
BITTERLIN (O.).. 289
BJORNSTAHL (Y.). C.P.83
BLASCHKE (F.)... C.P.96
BLEKKINGH (J.).. C.P.95
BLOCH (H.)..... 333
BLUMER (S.)..... 332
BOASSON (E.-H.). 304
BOCK (E.)..... 290
BODENSTEIN (M.). 285, C.P.89
BOESEKEN (J.)... 299
BOEZAARDT (A.-G.)..... 321
BOHNSACH (H.).. 302
BOISSON (R.).... 337
BOMSKOV (Ch.)... 330,331
BONHOEFFER (K.-F.)C.P.90,C.P.97, C.P.100
BORODINA (O.-J.) 322
BORSCHE (W.)... 310,312
BORSON (H.-J.).. 329
BOUGAULT (J.)... 206,297
BOUTARIC (A.)... C.P.103
BRADACS (K.)... C.P.86
BRAKSS (N.)..... C.P.97
BRANDENBURGER (H.) 310
BRAUCKER (E.).. C.P.89
BRDICKA (R.).... C.P.97
BREDÉE (H.-L.).. C.P.95
BRENTANO (J.-C.-M.)..... C.P.94
BREWER (C.-R.).. 323
BRINKHUS (K.).. 330
BROCK (N.)..... 320
BROESE (S.)..... C.P.101
BRONSTED (J.-N.) C.P.93
BROOKS (G.)..... 201,308
BROWN (H.-F.).. C.P.97
BROWN (J.)..... 328
BRUCKNER (R.).. 324
BRUINS (H.-R.).. 338
BRUN 339
BRUNO-STRAUB (F.)..... 327
BRUZAU (M.).... 204
BUEDING (E.)... 322
BULLINGER (E.).. 324,325
BUNGENBERG DE JONG (H.-G.).. 319
BURMANN (R.)... C.P.92
BURR (G.)..... 328
BUU-HOI 296,299. 300,301
CABRERA (B.).... C.P.83
CAGNIANT (P.)... 296,299
CAILLÈRE (S.).... 287
CALDIROLA (P.).. C.P.86
CALVET (E.)..... 317
CAMERER (J.-W.). 333
CANNON (M.).... 239
CAPDECOMME (L.) C.P.98
CASKEY (C.)..... 328
CATTELAIN (E.).. 314
CAUCHOIS (Y.)... C.P.82
CAVIER (R.)..... C.P.95
CHABLAY (A.).... C.P.92
CHABRIER (P.)... 296
CHACRAVARTI (A.) C.P.95
CHAIX (P.)..... 324,326
CHALONGE (D.).. C.P.91
CHAMIÉ (C.)..... C.P.81
CHAMINADE (R.). C.P.81
CHANG (C.-T.)... 336
CHARDONNENS (L.)..... 203,295
CHARGAFF (E.)... 320
CHARPY (G.)..... C.P.100
CHAUVELIER (J.). 311
CHENK..... 329
CHEUTIN (A.).... 285
CHIANG (Y.)..... 320
CHOONG SHIN-PIAW..... C.P.81
CHRÉTIEN (A.)... 286
CHROMETZKA (F.). 328
CIARAFINI (E.)... 326
CLAASSEN (A.)... 334
CLARK (W.)..... 321
CLAUDE (G.). ... 285
CLIFTON (C.-E.).. 322
CLOETENS (R.)... 324
CLOW (A.)..... C.P.85
CLUSIUS (K.).... C.P.82
COEKBAIN (E.-G.). C.P.104
COHEN (E.)..... C.P.95
COHEN (S.)..... 320
COHEN (W.-D.).. 292
COLANGE (G.).... 287
COLLET (J.)..... 324
COLSON (H.)..... C.P.83
COMPAGNON (P.). 308
COMPARAT (P.)... C.P.81
COOK (C.)..... 331
COOPS (J.).. 298, C.P.90
CORCORAN (A.-C.) 323
COSTEANU (V.)... C.P.87
COTTRELL (A.-H.) C.P.99
COULSON (C.-A.).. C.P.96
COURTOIS (J.).... 316,317
COUTELLE (G.)... 306
CRANSTON (J.-A.). C.P.97
CREDNER (K.)... 327
CRUSE (K.)..... C.P.97
CSOKAN (P.)..... C.P.85
CULTON (Th.).... 330
DADILLON (R.)... C.P.85
DAM (H.)..... 321
DANE (E.)..... 305,306
DANN (O.)..... 309
DARLING (S.).... 323
DARMOIS (E.).... C.P.96
DARZENS (G.).... 292,296
DATOW (J.)..... C.P.94
DATTA (N.-C.)... 326
DAUDEL (R.).... C.P.81
DAUVILLIER (A.). 287
DAVIS (E.)..... 329
DE BEER(E.) 331
DE BOOYS (J.)... C.P.95
DE BRUIJN (Jr.-J.-A.)..... C.P.95
DE BRUYN (H.).. C.P.99
DECKER (P.)..... 314
DÉCOMBE (J.).... 289
DE CRINIS (M.).. 332
DE DECKER (H.-C.-J.)..... C.P.87
DE FICQUELMONT (A.-M.) C.P.89
DE KAY THOMPSON (M.)..... C.P.97
DE LAPPARENT (J.)..... 287
DELÉPINE (M.)... 308,309
DELGA (J.)..... 280,337
DELIVRE (G.).... C.P.85
DELWAULLE (M.-L.)..... 290. C.P.86
DEMAY (A.)..... 287
DEOTTO (R.)..... 324
DÉRIBÉRÉ (M.).. C.P.85
DESGREZ (P.).... 336
DESLANDRES (H.) C.P.83
DESNUELLE (P.).. 326
DEUX (Y.)..... 291,294
DEVAUX (H.).... C.P.91
DE VRIÈS (K.-A.). 339
DE WAEL (J.).... 335
DIEHL (F.)..... 329
DICKEL (G.)..... C.P.82
DIETEL (H.)..... 328
DIETL (E.)..... 315
DIETZ (R.)..... 330
DIETZEL (E.)..... 306
DIMROTH (K.)... 306
DINGEMANS (P.).. C.P.94
DINGER (A.)..... 295

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

Doctor (N.-S.).. 326
Dodonowa (E.-W.)........... 326
Dohrt (W.)...... 330
Doisy (E.)...... 330,333
Doll (W.).. 303, c.p.90
Dollken (H.)... 329
Dolyer (H.).... 329
Domagk (G.).... 332
Dombrowski (A.) 336
Donhoffer (S.).. 330,338
Doudoroff (M.). 322
Douvillé (F.)... c.p.85
Dragulescu (C.). 335, c.p.97
Drevon (B.).... 336
Drikos (G.). 285, c.p.92
Drotschmann(C.) c.p.97
Druckrey (H.).. 320
Dubsky (J.-V.).. 300,335
Duchateau-Basson (G.)...... 337
Dufait (R.). 321, 323, 324, 326
Dufay (J.)...... c.p.91
Dufraisse (C.).. 300
Dunken (H.).... c.p.83
Dupire (A.)..... 290
Dutcher (R.)... 329
Duval (C.)...... c.p.85
Ebeneder (F.).. 290
Ecker (E.)...... 329
Eckler (C.)..... 329
Eder (K.)....... 305
Eggleston(L.-V.) 327
Eichler (O.).... 338
Eidebenz (E.)... 297
Eilers (H.)..... c.p.104
Einecke (E.).... c.p.102
Eischer (H.).... 314
Eisert (B.)..... c.p.84
Ekwall (P.).... c.p.90
Ellenberg (M.). 329
Elliot (L.)...... 322
Elliot (S.)...... 322
Elöd (E.).. 320, c.p.102
Emerson (Cl.)... 330
Enders (C.)..... 320
Epprecht (A.-G.) 336
Erber (W.). 334, c.p.95
Erlenmeyer (H.) 289,316
Ernst (E.)...... 319
Ernsting (M.-J.). 298
Ernsting (Th.).. c.p.90
Escher (R.)..... 300
Eskola (S.)..... 303
Espehan (J.-K.). 325
Evans (H.)...... 330
Everett (D.-H.). c.p.96
Faber (A.-C.)... 298
Farkas (A.)..... c.p.91
Farmer (C.)..... 329
Fehér (F.)...... c.p.87
Felser (H.)..... 317
Ferenczi (A.)... 333
Feuchtinger(O.) 331
Fichter (Fr.).... 296
Fichtner (F.)... 317
Fierz-David (H.-E.)........... 298
Filitti-Wurmser (S.)........... 319
Finck (B.)...... c.p.83
Finkelstein (M.) 325
Fischer (F.-G.).. 322
Fischer (G.).... c.p.103
Fischer (H.).... 315
Fischer (W.).... c.p.82
Fleischmann(R.) c.p.81
Florkin (M.).... 337
Fodor (A.)...... 325
Forestier (H.).. c.p.100
Foret (J.)...... c.p.83
Fortrait (R.)... 338
Forster (Th.)... c.p. 84, c.p.85
Frahm (H.)..... c.p.94
Franceschetti (A.)........... 331
François (F.)... 290, c.p.89
Frankenthal (L.)........... 325
Franz (E.)...... c.p.88
Fredenhagen (K.)........... c.p.95
Frederick (C.).. 329
Freudenberg (E.).......... 325
Freudenberg(K.). 316
Frey (J.)....... 327
Frey (W.)....... 313
Freymann (M.).. 336
Freymann (R.).. 336
Fricke(R.). c.p.88, c.p.92
Frisch (P.) c.p.91
Fritze (G.)..... 332
Fritzsche (H.).. 300
Froentjes (W.). 286,298
Fröhlich (H.-G.) c.p.102
Fromageot (C.).. 324, 326, 337
Fromm (G.)..... c.p.97
Fuchs (O.)...... 285
Fujimura (K.)... 328
Funk (H.)...... 335
Furth (P.)...... 324
Gabler (R.)..... c.p.89
Gartner (K.)... 332
Gassenmeier (E.) 296
Gatzi (K.)...... 305,307
Gauditz (I.-L.).. c.p.90
Gault (H.).. 301, c.p.92
Gawrilow (N.-L.)........... 327
Geinitz (H.).... c.p.103
Geldrich (J.)... 329
Georgiades (K.). 331
Gerendas (M.).. 319
Gibian (H.)..... 315
Giulotto (L.)... c.p.86
Gitsels (H.-P.).. 290, 309,310
Glangeaud (L.). 287
Glavind (J.).... 321
Glazunov (A.).. c.p.98
Glitscher (E.-A.) 318
Gobell (O.)..... 331
Gohr (H.)....... 337
Goldberg(M.-W.) 305
Goldhahn (H.).. c.p.101
Goldsmidt (St).. 304
Goldstein (L.).. c.p.81
Gordon - Brubaker.......... 81
Goto (K.)....... 314
Goubeau (J.).... 302,334
Gould (B.-S.)... 326,327
Graeber (H.).... 333
Graham (A.-K.). c.p.98
Gramberg (W.).. c.p.101
Gray (E.)....... 334,335
Greenberg (L.-D.)........... 322
Greffith (R.-O.) 338
Greiner (H.).... 330,338
Grimm (W.)..... 328
Groth (W.). 310, c.p.82
Grube (G.)...... c.p.97
Gruber (M.).... 322,337
Gruber (W.).... 295
Grunig (H.).... 327
Guenin (J.)..... 337
Guenin (P.)..... c.p.85
Guérin (H.)..... 286
Guerrant (N.).. 329
Guest (W.-J.)... c.p.98
Guillemonat(A.) 340
Gundermann (J.) c.p.88
Gunther (P.)... c.p.81
Guthert (H.)... 339
Guzinski (P.)... 320
Halasz (A.)..... 291
Halla (F.)...... c.p.93
Hallermayer (R.)........... 318
Hanisch (G.).... 331
Hansen (H.-W.). 323
Harlay (V.).... 288
Harrow (B.).... 320
Harteck (P.).... c.p.82
Hartenstein(H.-J.).- 329
Hartmann (M.).. 314
Hartung (E.-J.). c.p.101
Hass (G.)....... c.p.87
Hauffe (K.).... c.p.96
Haurowitz (F.). 319,320
Hedvall (J.-A.). c.p.93
Hegler (O.)..... 332
Heil (G.)....... 328
Heinrich (G.)... c.p.97
Hellinokx (L.).. 318
Helmrich (N.-L.) c.p.85
Hendemith (H.). 320
Herbrand (W.). 331
Herken (H.).... 320
Hermans (P.-H.). c.p.88, c.p.101, c.p.102, c.p.103
Herquet (M.)... c.p.95
Hertel (E.)..... c.p.84
Hess (K.). c.p.88, c.p.94, c.p.95, c.p.101
Hesse (H.)...... 306
Hestrin (S.).... 324
Heubner (W.)... 338
Heuer (E.)..... c.p.98
Heukel (K.).... 314
Hevesy (G.)..... 332
Hiérondius (O.). 312
Hochberg (J.)... c.p.90
Hock (L.)....... c.p.89,
Hof (T.)........ 321
Hoffmann (K.).. c.p.104
Hoffmann (O.).. 299
Hogan (A.)..... 328
Hogberg (B.)... 328
Högberg (H.)... c.p.103
Hogler (F.)..... 328
Hohlweg (W.).. 330
Hindemith (H.). 320
Holleman (L.-W.)........... 319
Holtz (P.)...... 327,329
Holzapfel (L.).. c.p.96
Hopp (W.)...... 330
Höppler (F.).... c.p.102
Horanyi (M.)... 329
Horecker (B.-L.) 326
Horner (L.).... 309
Hornung (B.)... 336
Horst (H.)...... 333
Hosino (R.)..... 338
Hoskins (W.)... 321
Höss (O.)....... 305
Hough (V.)..... 320
Hoyer (H.)..... c.p.85
Hrubisek (J.)... c.p.87
Huckel (W.).... 303, c.p.90, c.p.93, c.p.94
Huguenard (E.). 334
Hultzsch (K.)... 295
Hunziker (F.).. 305
Hurka (W.)..... 334
Huttig (G.-F.).. c.p.87
Hsia (Y.-D.).... 333
Hynes (W.-A.).. 335
Imre (L.)....... c.p.100
Inagaki (T.).... 338
In't Veld (F.-A.) 288
Irmer (A.)...... 327
Ish (M.)........ 322
Ishii (K.)....... c.p.90
Ivy (A.)........ 320
Iwai (S.)........ 292
Jacobsen (C.-F.). 321
Jacobson (K.-P.) 325
Jacquinot (P.).. 338
Jaeger (F.-M.).. 298
Jaeger (K.-H.).. 331
Jaffray (J.).... c.p.87
Jaks (R.)....... 317,318
Janacek (O.).... c.p.102
Jander (G.)..... c.p.82
Janecke (E.).... c.p.93
Janicaud (J.)... 301
Jansen (E.-F.).. 332
Jenckel (E.).... c.p.89, c.p.95
Jenovese (J.)... 329
Jensen (K.-A.).. 293,297
Jerchel (D.).... 315
Jessen (H.)..... 332
Jetter (U.)..... c.p.99
Jolibois (P.).... 285
Jost (W.)....... c.p.91
Judenberg (F.). c.p.83
Jurany (H.).... 335
Kahler (H.).... 329
Kahovec (L.)... c.p.86
Kaischew (R.).. c.p.86
Kallenbach (R.) c.p.101
Kamin (H.)..... 320
Kammerer (H.). 332
Kamminga (C.-E.) 326
Kanamaru (K.).. c.p.98, c.p.99
Kandilarow (G.-G.)........... c.p.103
Karkalos (B.).. c.p.101
Karrer (P.). 299, 330,337
Kass (J.)....... 328
Kassube (B.).... c.p.98
Kast (W.)....... c.p.89
Kastler (A.).... c.p.87
Kausche (G.-A.). c.p.102
Kawai (S.)...... 292
Kawaoka (Y.)... 298
Keeser (Ed.).... 332
Kehler (H.).... c.p.87
Keiles (E.)..... 328
Keller (H.)..... 337
Kellermann (A.) c.p.101
Kemmerer (K.).. 328
Kern (W.)...... c.p.94
Keston (A.-Z.).. 332
Kesztyus (L.)... 330
Keuning (K.-J.). 300
Keys (A.)....... 319
Khodschaian (S.) c.p.89
Kluyver Hof(A.-J.)........... 321
Kiessig (H.).... c.p.88
Kihara (K.)..... 321
WeKi-i-Hiono .. 013
Klarer (W.).... 305
Klatt (W.)..... c.p.94
Kleiber (A.).... 316
Klein (A.)...... 312
Klemenc (A.)... c.p.97
Klendaüer (W.). 314
Knether (C.)... 322
Knight (C.)..... 329
Kœch (W.)..... 329
Kœhler (G.-D.). 333
Kögl (F.)....... 321
Kohler (E.)..... 302
Kohlrausch (K.-W.-F.)........ c.p.86
Kolarow (N.)... c.p.87, c.p.93
Koll (W.)...... 338
Komor (J.)...... c.p.95
Komori (S.)..... 291
Konzett (H.)... 331
Kopp (J.)....... c.p.91
Kordes (E.)..... c.p.82
Kortum (G.).... c.p.83, c.p.84
Kraus-Kopf (E.-J.)........... 332
Krebs (H.-A.)... 327
Kruis (A.)...... c.p.99
Kruyt (H.-R.)... c.p.99, c.p.103
Kubaschewski (O.)........... c.p.93
Kuckes (G.)..... 331
Kuhn (R.)...... 309,314
Kuhnel - Hagen (S.)........... 334,335
Kulz (F.)....... 338
Kundig (W.).... 310
Kunst (H.)..... c.p.103
Kuntzel (A.)... c.p.102
Kurtenacker (H.)........... 334
Lacour 336
Lacroix (A.).... 287
Laine (T.)...... 325
Laki (E.)....... 319,327
Laki (K.)....... 319
Lamarca (J.-J.).. c.p.101
Lamm (O.)...... c.p.103
Lang (R.)....... 334
Lange (B.)...... 340
Lange (E.)...... c.p.101
Lange (J.)...... c.p.94
Lange (W.)..... 294
Langedijk(S.-L.) 299
Langerbeck(W.) 340
Larson (C.)..... 320
Lassieur (A.)... 334
Launer (H.-F.).. c.p.89
Lazniewski (M.). 338
Leber (H.)...... c.p.89
Lecoin (M.)..... c.p.81
Lecomte (J.). 288 c.p.85
Leemann (H.)... 329
Lefèvre (C.).... 336
Leman (A.)...... 316
Lennerstrand (A.)........... 323
Lepape (A.)..... 287
Lepeschkin (W.-W.)........... c.p.94
Lermann (H.-N.). 327
Leroux (D.)..... 332
Lichenstein (N.) 321,325
Lieneweg (F.)... 334
Lieser (Th.) 291, 317,318
Lifschitz (I.).... 286
Light (A.)...... 331
Lillelund (H.).. 324
Lindberg (O.)... 323
Lindemann (B.-A.)........... 320
Linderströmlang (K.)........... 321,332
Linke (R.). c.p.83, c.p.86
Lœbell (H.).... 333
Lober (F.)...... c.p.92
Lohe (H.)....... 333
Lohrer (W.).... c.p.92
Lohrmann (O.).. c.p.88
Loiseleur (J.).. c.p.104
Lombard (R.)... 304
Longuet (J.).286, c.p.100
Loury (M.)..... 300
Ludtke (M.).... 317
Luhrs (W.)..... 329
Lundœrg (W.).. 328
Luppo-Cramer... c.p.94
Lyons (E.-H.)... c.p.98
Mac Collum (E.-V.)........... 330
Mac Coy (E.)... 332
Mac Gillavry (C.-H.)........ c.p.87
Mac Kee (R.)... 330,333
Mac Keown.... 338
Mac Mahon (B.-C.).- c.p.101
Mackensie (C.).. 330
Mackensie (J.).. 330
Macura (K.).... 291
Malotaux (R.-N.) c.p.99
Mannich (C.).... 312
Mansson (S.).... c.p.93
Manuel (R.-W.). c.p.98
Martens (P.).... 335
Mark (H.)...... c.p.89
Martin (J.)..... 331
Martini (A.).... 335
Martin-Frère (H.)........... 285
Mathers (F.-C.). c.p.98
Mathieu (H.)... 338
Mathieu (J.-P.). 288, c.p.83
Mathieu (M.)... 317
Matsumoto (I.).. 292
Matsuo (M.).... 326
Matthes (H.).... c.p.99
Mason (H.)..... 320
Masriera (M.)... c.p.91
Massart (L.).321. 323, 324, 326
Massignon (D.).. c.p.83
Mayer-Pitsch (E.)........... c.p.85
Maze (R.)....... c.p.81
Meerman (P.-G.). c.p.87
Meister (H.).... 298
Meldau (R.).... c.p.87, c.p.88
Melnick (J.-L.).. 326
Menk (W.)...... 333
Mentzer (C.) 292, 296,297
Mertens (E.).... 318
Mesko (K.)..... 330,338
Metcalf (W.-V.). c.p.94
Mettier (S.-R.).. 329
Meurice (M.).... 335
Meyer (A.)..... 329
Meyer (C.)...... 322
Meyer (K.-H.).. c.p.88
Meyer (K.-M.).. c.p.82
Meyerhof (O.).. 323
Meystre (C.).... 306,307
Michlin (D.-M.). 322
Mickelson (M.-N.)........... 323
Middebeek (A.). 304
Miescher (K.)... 289,305
Mika (J.)....... 335
Milhorat (A.-I.). 330
Mischke (W.)... c.p.104
Mittermain (J.). 315
Moller-Christensen (E.).... 332
Molnar (S.)..... 329
Montagne (M.).. 311
Morel (M.)..... 319
Morette (A.).... 285
Morocz (E.)..... 310
Moureu (H.).... c.p.89
Mourgue (M.)... 324,337
Moussa (A.)..... c.p.81
Muller (A.)..... 286
Muller (F.)..... c.p.98
Muller (G.)..... 303
Muller (H.)..... 307
Muller (H.-A.).. 330
Muller (L.)..... 320
Muller (P.)..... 304
Mumm (O.)...... 311
Munks (B.)..... 322
Murakami (R.).. 319
Murgulescu (I.-G.)....... 335, c.p.97
Myrback (K.)... 338
Naegeli (C.).... 310
Najjar (V.)..... 330
Nakamura (M.).. 321
Nakayama (M.).. 325
Nauta (W.-Th.).. 298, c.p.90
Naves (Y.-R.)... 318
Nedelmann .. 333
Neumann (K.).. c.p.87
Neuweiler (W.). 328
Nielsen (K.).... 286
Nikitine (S.).... c.p.87, c.p.103
Niks (A.)....... 299
Nishihira (M.).. 326
Noack (Ch.)..... 338
Nobori (H.)..... 292,320
Nodack (W.).... c.p.93, c.p.94
Norris (L.)..... 328
Nowotny (H.)... 320
Nylin (G.)...... 328
Obermeit (A.)... 295
Oda (R.)........ 300
Offermann (W.). 286,292
Olivier (S.-C.).. 318
Olsen (C.)...... 332
Omori (S.)...... 328,338
Oohira (T.)..... 321
Opitz (H.)...... 332
Opsahl (J.)..... 321
Orcel (J.)...... 286
Orliac (M.)..... c.p.98
Ortenblad (B.). 338
Osima (Y.)...... 322
Osterberg (A.).. 329
Oström (A.)..... 323
Ostwald (W.)... c.p.104
Otto (E.)....... c.p.97
Page (I.-H.).... 323
Palfray (L.).... 291
Panizzon (L.)... 314
Papayanapulos (G.)........... 330
Paquot (C.)..... 288
Parodi (M.)..... 292
Parrod (J.)..... 316
Passer (M.)..... c.p.98
Paul (R.)....... 333
Pennekamp (B.). 292
Penney (W.-G.). c.p.96
Perey (M.)...... c.p.81
Perdigon (E.)... 323
Peronnet (M.).. 337
Perreu (J.)..... c.p.95
Perrier (S.).... 317
Pesez (M.)...... 334
Pestemer (M.).. c.p.84
Peter (H.)...... c.p.104
Petzold (R.).... 311
Pfau (A.-St).... 295,303
Pfeiffer (P.)... 286,292
Philippoff (W.). c.p.95
Pierron (P.).... c.p.83
Pillemer (L.)... 329
Piribauer (K.).. 330
Pistor (H.-J.).. 318
Plankenhorn (E.)........... 316
Plattner (Pl.-A.) 303
Platzek (P.).... c.p.88, c.p.102
Poreguin (T.)... c.p.88
Podhradszky (L.)........... 331
Pollaek (H.).... 320
Pomorski (J.)... 338
Popper (E.)..... c.p.83
Poremski (V.)... 314
Prasad (B.)..... c.p.95
Preiswerk (E.).. 313
Prettre (M.).... c.p.90
Priou (R.)...... 300
Proca (A.)...... 338
Procopiu (S.)... c.p.104
Proost (W.)..... 311
Pruckner (F.).. c.p.85
Purrmann (R.).. 314
Quintin (M.).... c.p.96
Racz (C.)....... c.p.91
Ramart - Lucas (P.)........... 288
Ramasarma (G.-B.)........... 326
Rangel (A.)..... 291
Rao (G.-G.)..... c.p.93
Rath (F.)....... 306
Read (H.-J.).... c.p.98
Rechenberger (J.)........... 330
Reichert (R.)... 314
Reichinstein (D.)........... c.p.97
Reichstein (I.).. 306
Reichstein (T.). 305,307
Reindel (W.)... 327
Reinhold (A.)... 327
Reinhold (H.)... c.p.91
Reitz (O.)...... c.p.91
Renaud (P.). 286, c.p.98
Renz (J.)....... 324
Reutenauer (G.) c.p.90, c.p.91
Rex-Kiss (B.)... 328
Richardson (L.). 238
Richert (D.).... 333
Rideal (E.-K.).. c.p.101
Rienacker (G.). c.p.92
Riewe (K.-H.)... c.p.92
Rinehart (J.-F.). 322
Ringier (B.-H.). 299
Rinkes (I.-J.)... 309
Rintala (P.).... 325
Ripan (P.)...... 335
Ritsert (K.).... 338
Rivière (A.).... 286
Rivière (C.).... 302
Roch (M.)....... 311
Roche (J.)...... 324,325
Rodewald (W.). 331

(Voir suite page 3 de la couverture)

CHIMIE MINÉRALE

Sur les réductions provoquées par l'hydrogène naissant; JOLIBOIS P. (*C. R.*, 1941, **212**, 981-984). — L'hydrogène prélevé sur une cathode en fonctionnement est capable d'opérer des réductions impossibles à réaliser avec H_2 préparé par les méthodes habituelles. L'auteur a pu obtenir ainsi, dans le vase à électrolyse mais en dehors du champ électrique, la réduction d'hydrate de cuivre en cuivre, de chlorure d'argent en argent, de cyanure cuivreux en cuivre. Le métal produit semble faciliter par voie de catalyse la réaction de réduction par H électrolytique. Ce fait rendrait compte de certains phénomènes comme l'occlusion abondante d'hydrogène dans les métaux électrolytiques, l'arrêt de la réduction à des oxydes inférieurs avant l'obtention du métal, l'électrolyse des cyanures complexes. Enfin certaines réactions chimiques de déplacement par les métaux, comme celle de Ag dans ClAg fondu par Zn à froid en présence de SO_4H_2 étendu, réaction qui se poursuit à distance du morceau de Zn qui l'a provoquée, s'expliquerait par la présence sur le Ag polarisé d'une couche d'H naissant responsable de la réduction.

La vapeur d'eau à haute pression comme milieu dissolvant; FUCHS O. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 101-110). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft. Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Un appareillage spécial permet de déterminer la composition de la phase gazeuse au-dessus de solutions salines aqueuses et au-dessus de sels solides à des températures allant jusqu'à 400° et à des pressions pouvant dépasser 400 kg/cm². Dans ces conditions, ClNa, ClK, HONa acquièrent une certaine solubilité dans la vapeur d'eau, solubilité qui augmente beaucoup avec la pression. Ces solutions de sels dans la vapeur d'eau n'ont pas une conductibilité électrique notable. La constante diélectrique de la vapeur augmente avec la pression jusqu'au point critique, où elle atteint la valeur $2,9 \pm 0,1$ (en présence SO_4Na_2). La teneur en ClNa de la phase gazeuse, pour une pression déterminée, est constante dans un large intervalle de concentration de la solution sous-jacente. L'hydrolyse des sels semble jouer un rôle important dans ces phénomènes.

Sur la décomposition thermique du protoxyde d'azote; CHEUTIN A. (*C. R.*, 1941, **213**, 26-29). — En étudiant l'influence de différents gaz sur la dissociation de CO_3Ca, l'auteur a constaté la décomposition de N_2O à une température inférieure à celle à laquelle la calcite commence à abandonner CO_2. Les expériences étaient faites à volume constant dans un tube de porcelaine imperméable aux gaz même chauds et chauffé électriquement. Le Pt non préalablement chauffé en présence de N_2O n'a qu'une action catalytique très faible sur la dissociation de celui-ci, mais cette action catalytique croît à l'usage, comme le prouve l'abaissement de la température de réaction. Le pouvoir catalytique de CO_3Ca est également notable.

Quelques réactions de l'hydroxylamine et l'oxydation catalytique de l'ammoniac; BODENSTEIN M. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 501-518). — Pour étudier les réactions qui, à partir de l'hydroxylamine, produit primaire de l'oxydation, aboutissent aux divers produits obtenus, on utilise un appareil permettant de doser les produits formés, au moyen de condensations et absorptions sélectives. La décomposition de NH_2OH seule donne N_2O, NH_3, OH_2 sans gaz permanents. Sur catalyseur (perles de verre), on observe la formation de quantités notables de N_2 et NO. Si NH_2OH est additionnée de NH_3, les quantités produites de N_2 et NO ne changent pas. La réaction $NH_2OH + NH_3 = N_2 + OH_2 + 2H_2$ ne peut donc être retenue pour expliquer la formation de N_2 dans les conditions de l'oxydation pratique. La suite de réactions de l'oxydation catalytique de NH_3 serait: 1. $NH_3 + O = NH_2OH$. — 2. source de NO: $NH_2OH + O_2 = NO_2H + OH_2$, puis $NO_2H + O_2 = NO_4H$ (peroxyde d'acide nitrique), puis $NO_4H = NO + O_2 + OH_2$, puis $2\,OH = OH_2 + O$ (adsorbé sur le catalyseur). — 3. source de N_2O: $NH_2OH + O = NOH + OH_2$, puis $2\,NOH = OH_2 + N_2O$. — 4. source de N_2: $NO_2H + NH_3 = 2\,OH_2 + N_2$ (aux températures élevées), et $NOH + NH_2OH = 2\,OH_2 + N_2$ (aux basses températures).

Oxydes supérieurs de bismuth et bismuthates; MARTIN-FRÈRE H. (*C. R.*, 1941, **213**, 436-437). — En traitant $Bi(OH)_3$ en solution dans HONa à 60 0/0 à l'ébullition par une solution chaude et concentrée de persulfate de Na, on obtient un précipité jaune fortement oxydant qu'on peut séparer complètement en ajoutant un grand excès d'eau froide: c'est un bismuthate de sodium, BiO_3Na, dont la décomposition en milieu acide dilué conduit au tétroxyde Bi_2O_4, l'acide bismuthique BiO_3H et l'anhydride Bi_2O_5 ne semblant pas exister à l'état libre. Les bismuthates sont des corps très oxydants en milieu acide, capables d'oxyder quantitativement ClH avec libération de Cl_2. As_2O_3 en acide arsénique, et le sulfate manganeux à froid en MnO_4K.

Sur le système arsenic-vanadium Arséniure de vanadium AsV; MORETTE A. (*C. R.*, 1941, **212**, 639-641). — Entre 600°. et 1000°, As attaque V en donnant un arséniure AsV qu'on peut également obtenir en faisant passer un courant de AsH_3 sur Cl_3V ou I_3V chauffés. Poudre gris ardoise, $d = 6,3 \pm 0,01$, $d = 6,28 \pm 0,01$, paramagnétisme $\chi = 1,55.10^{-4} \pm 0,05$. AsV se dissocie dans le vide au-dessus de 1000° avec perte de As et formation de l'arséniure AsV_2. Il brûle avec incandescence dans l'air ou O_2, n'est pas attaqué par l'eau bouillante et par ClH à froid ou à chaud, mais par SO_4H_2 qu'il réduit en SO_2, et par NO_3H qui le solubilise complètement à la température du bain-marie avec formation d'arséniate vanadique $As_2O_5.V_2O_5$.

Sur la diffusion du vanadium chez les végétaux; BERTRAND D. (*C. R.*, 1941, **212**, 1170-1172). — L'auteur a établi une nouvelle méthode de dosage du V dans les végétaux basée sur la séparation préalable de ce métal par le sel ammoniacal de la nitrosophénylhydroxylamine (cupferron), l'élimination de Fe et Ti par NH_3 et de Cu par SH_2 et enfin le dosage colorimétrique de la combinaison vanadique en solution dans $CHCl_3$. Le vanadium a pu être ainsi trouvé dans 62 espèces végétales dans la proportion de un millionième du poids de matière sèche.

Combustion de l'oxyde de carbone sur l'hopcalite et ses constituants; SCHWAB G. M. et DRIKOS G. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, **185**, 406-425). — La réduction de OCu par CO commence à 140° et sa réoxydation par O_2 dès la température ordinaire; pour MnO_2, les températures correspondantes sont 30° et 100°; pour l'hopcalite 70° et la température ordinaire. Les mélanges gazeux à excès de CO réduisent les catalyseurs, ceux qui contiennent un excès de O_2 les oxydent. Dans les mélanges gazeux oxydants, la vitesse de combustion de CO sur les 3 catalyseurs est proportionnelle à la teneur en CO. Avec les mélanges gazeux réducteurs, elle diminue au cours de la réaction pour atteindre, sur OCu une valeur très faible, sur MnO_2 et sur hopcalite une valeur constante proportionnelle à la teneur en O_2. Elle augmente avec la vitesse du courant gazeux. Au moins dans les cas de OCu et de l'hopcalite, la vitesse de réaction est déterminée par la réduction du catalyseur. Dans le cas de catalyseurs mixtes, la réduction de OCu est facilitée par la présence de MnO_2 facilement réductible.

Sur la fabrication du sulfate d'ammonium et sur quelques conséquences au point de vue agricole; CLAUDE G. (*C. R.*, 1941, **213**, 105-108). — L'auteur a conçu un cycle de fabrication de $SO_4(NH_4)_2$ à partir du gypse, moins onéreux au point de vue matériel et dépense de charbon que le cycle actuellement en usage. Le procédé se baserait sur la précipitation par NH_3 anhydre des solutions concentrées de $SO_4(NH_4)_2$ obtenues par action de $CO_2(NH_4)_2$ sur le gypse: les 3/4 au moins du $SO_4(NH_4)_2$ seraient ainsi précipités, et on chasserait de la solution NH_3 en excès par rapport à la quantité nécessaire pour restituer par le gypse une quantité de $SO_4(NH_4)_2$ égale à celle qui aurait été précipitée, et ainsi de suite. Le gros intérêt serait d'utiliser le CO_3Ca résiduel qui retient 10 à 15 0/0 de $SO_4(NH_4)_2$ directement comme engrais et comme amendement pour les sols décalcifiés, si nombreux en France.

Sur la fabrication du sulfate d'ammonium par le gypse et sur quelques réflexions concernant la conception inventive; CLAUDE G. (*C. R.*, 1941, **213**, 332-335). — La réaction du gypse sur $CO_2(NH_4)_2$ peut être poussée plus loin que la formation de solutions saturées de $SO_4(NH_4)_2$ et aboutir à la formation à l'état solide de la totalité de ce sel qui entraîne avec lui CO_3Ca. L'opération fournirait, par simple centrifugation, des boues à 400 kg de $SO_4(NH_4)_2$ par tonne, directement utilisables comme engrais, et une solution saturée de $SO_4(NH_4)_2$ qui servira à recommencer le cycle. Mais au point de vue économique le procédé est peu applicable, aussi semblerait-il préférable d'opérer une séparation à peu près complète du $SO_4(NH_4)_2$ pur en utilisant sa propriété de se former en particules bien plus grosses que celles du CO_3Ca qui l'accompagne; un essai de laboratoire semble prouver qu'on pourrait ainsi séparer environ les 3/4 du $SO_4(NH_4)_2$ produit sous forme pure ou à 90 0/0.

La réaction du sulfate de potassium et du pyrosulfate de potassium avec l'anhydride sulfurique. Le dipyrosulfate de potassium $S_2O_{10}K_2$; BAUMGARTEN P. et THILO E. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1938, **71**, 2596-2603). — Le sulfate de potassium pulvérisé est traité par SO_3 gazeux. Si la réaction a lieu à 150° on n'obtient pas de pyrosulfate. Dans des conditions déterminées, plusieurs molécules de SO_3 peuvent réagir, sur 1 molécule de sulfate pour donner une combinaison de Weber SO_4K_2, 7 SO_3. Celle-ci perd facilement 1 molécule SO_3, il reste le dipyrosulfate qui perd SO_3 à 150° et donne le pyrosulfate; donc au-dessous de 150° on n'obtiendra pas de pyrosulfate.

Sur l'hydrolyse de l'arséniate trical-

cique; Guérin H. (*C. R.*, 1941, **213**, 129-130). — Contrairement à ce qui a été soutenu, l'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable, même à 90°. On l'a établi en déterminant le rapport OCa/As_2O_5 des produits et des solutions résultant de l'action prolongée d'eau distillée récemment bouillie sur l'arséniate tricalcique en fiole de Cu. La décomposition observée à 90° lors de l'agitation prolongée d'une suspension de ce sel dans un vase en pyrex est due à l'attaque de l'arséniate par les alcalis du verre.

Sur l'oxydation du sulfure de magnésium par le gaz carbonique; Chrétien A. et Nielsen K. (*C. R.*, 1941, **213**, 574-577). — L'installation expérimentale permettait de faire passer un volume connu de CO_2 sur le sulfure et de recueillir séparément tous les produits de la réaction. Les résultats montrent que CO_2 oxyde d'une manière pratiquement complète SMg en OMg, à 700° et sous pression de 150 à 200 mm de Hg. Il apparaît CO, S libre et OSC, l'oxydation du sulfure étant vraisemblablement suivie de la formation de l'oxysulfure suivant les réactions

$$SMg + CO_2 \longrightarrow OMg + CO + 1/2S_2$$
$$CO + 1/2S_2 \longrightarrow OSC$$

que les proportions de CO et de OSC formés et l'absence de CS_2 semblent justifier.

Sur la préparation, les propriétés et la configuration des cobalti-triaspartates isomères (complexes cobaltiques géliflants); Lifschitz I. et Froentjes W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1914, **60**, 225-240). — Par l'action de l'acide *l*-aspartique sur l'hydroxyde de Co il se forme, suivant les conditions de l'expérience, trois séries de combinaisons complexes dont la constitution est discutée. La marche de la réaction est disymétrique car on peut obtenir les isomères α-$[Co\text{-}l\text{-}asp_2]_0$ et α-$[Co\text{-}l\text{-}asp_2]^{+}_{+}$. Les combinaisons de la série β ne se forment pas. Les propriétés photochimique et électrochimique des complexes obtenus ont été étudié. Les solutions aqueuses des sels de Na et de Ag d'une des séries de complexes isolés ($\alpha[Co\text{-}l\text{-}asp_2]_0$) donnent des gels violets très stables. La nature de ces gels et leur rapport avec la configuration des isomères géométriques des complexes cobaltiques renfermant 3 molécules d'un acide aminé α sont discutés en détail.

(Allemand.)

Formation des ferrites de nickel, de cobalt et de zinc à basse température; Longuet J. (*C. R.*, 1941, **213**, 483-485). Les ferrites de Ni, Co et Zn ont été préparés à partir des oxydes précipités simultanément et soumis à l'ébullition dans l'eau, dans les mêmes conditions que le ferrite de Cu (*Ibid.*, 1939, **208**, 1729). Les composés obtenus sont fortement magnétiques dans le cas de Ni et Co, très faiblement dans le cas de Zn. La présence du ferrite de Ni est marquée par son point de Curie caractéristique à 590°. La courbe donnée par le composé $Fe_2O_3.OCo$ présente un point de Curie très étalé, mais que plusieurs cycles élèvent progressivement vers la température normale de 520°, ce qui peut s'expliquer par l'état microcristallin du produit. L'analyse aux rayons X met en évidence les diagrammes de spinelle caractéristiques des trois ferrites, avec des raies élargies et un peu floues dues à la faible dimension des cristaux. L'étude de la température de formation des ferrites en présence d'eau montre enfin qu'ils peuvent se former à partir de 60°, mais que la vitesse de réaction croît très rapidement au fur et à mesure que la température s'élève.

Etude du rôle de l'eau dans les réactions à basse température entre le sesquioxyde de fer et les monoxydes métalliques; Longuet J. (*C. R.*, 1941, **213**, 577-579). — Une expérience faite sur un mélange d'oxydes de Fe et Ni en milieu anhydre montre que la présence de l'eau est nécessaire pour obtenir des composés du type Fe_2O_3OM par ébullition des oxydes obtenus par co-précipitation. Dans le cas du cuivre, la formation du ferrite n'est décelable qu'après une demi-heure d'ébullition à 100°, alors que l'hydroxyde cuivrique seul se transforme en oxyde anhydre en deux ou trois minutes à l'ébullition : cette anomalie tient au fait que l'oxyde ferrique sert de stabilisant au gel d'hydroxyde cuivrique et le maintient à l'état amorphe et hydraté; la précipitation simultanée des deux oxydes est nécessaire pour assurer cette protection, indispensable à la formation du ferrite. Ce n'est pas le cas des hydroxydes de Co et Zn qui restent à l'état amorphe et hydraté, même sans gel protecteur. L'eau intervient également sous forme de vapeur dans la production des ferrites par séjour des oxydes dans un courant de vapeur d'eau à 150°. La présence de molécules OH_2 ou de groupements OH fixés sur ces oxydes accroît donc considérablement leurs vitesses de réaction et permet leur combinaison dans une zone de températures très éloignée de celle où apparaissent les phénomènes de diffusion à l'état solide.

Sur les processus de transformation et de réaction lors du chauffage d'hydroxyde ferrique γ et de carbonate de cadmium et de leurs mélanges stœchiométriques. II. Schroder W. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 196-207). — On suit les processus au moyen de la méthode à l'émanation, en employant un carbonate de Cadmium légèrement basique, plus facile à obtenir que le carbonate neutre et susceptible d'absorber des quantités plus grandes de radiothorium. Sur des prélèvements lors de l'échauffement à vitesse uniforme, on procède à des dosages de OH_2 et CO_2 et à des examens aux rayons X. Le carbonate basique de Cd perd d'abord son eau, puis, CO_2 dans un domaine étroit de température (357°C). L'oxyde OCd formé commence à 800° à dégager des vapeurs de Cd. Le pouvoir d'émanation atteint des maxima aigus à ces 2 températures de réaction. Lors du chauffage de mélanges de CO_3Cd et O_3Fe_2 γ dans le rapport existant dans les spinelles, le pouvoir d'émanation est un peu plus élevé qu'avec CO_3Cd seul, dans le domaine de température correspondant au départ de l'eau de O_3Fe_2 γ. A température plus élevée, la transformation

$$O_3Fe_2\ \gamma \longrightarrow O_3Fe_2\ \alpha$$

produit une forte élévation de l'activité de OCd. La formation de spinelle est visible rontgenographiquement à partir de 700°. La décomposition de OCd avec départ de vapeurs de Cd ne commence dans ce cas qu'à 900°.

Complexes organiques d'uranyle; Muller A. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **157**, 89-95). — Un travail antérieur (Id. *Z. anorg. Chem.*, 1920, **109**, 235-274), ayant établi que le radical UO_2 joue le rôle de chromophore dans certains sels, on prépare les composés suivants (par double décomposition des sels de Ba avec le sulfate d'uranyle). *Acétone-dicarbonate d'uranyle*, microcristallin couleur bichromate soluble dans l'eau en rouge jaunâtre, fraîchement préparé soluble dans l'éthanol (le vieillissement diminue cette solubilité); en solution décomposée par la lumière avec formation d'un précipité violet gris de U_3O_8 hydraté. *Sel d'uranyle de l'acide l-ascorbique*, microcristallin brun rouge intense, utilisable pour la caractérisation de la vitamine C, très soluble dans l'eau en brun rouge, acide au tournesol, assez stable aux alcalis, peu sensible à la lumière. *Complexe d'uranyle de la benzoylacétone énolisée*, cristaux jaunes rougeâtres brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans C_2H_5OH, C_6H_6, $CHCl_3$ en jaune rougeâtre.

Complexes des composés éthyléniques avec les sels de Pt; Pfeiffer P. et Offermann W. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **157**, 125-128). — L'action du chloroplatinite de K sur le bromure d'allyle, en solution alcoolique au bain-marie, suivie d'addition d'une solution aqueuse de trans-dichloro diéthylènediamine-cobaltichlorure (I), conduit au composé $[Cl_2Pt(CH_2{=}CH\text{-}CH_2Br)]\ [en_2CoCl_2]$, beaux cristaux vert gazon. Dans les mêmes conditions le bromure de propyle ne réagit pas. L'aldéhyde crotonique en solution aqueuse à température ordinaire donne avec le chloroplatinite de K et le composé (I), avec un rendement de 80 0/0, le produit vert de formule $[Cl_2Pt(CH_2\text{-}CH = CH\text{-}CHO)]\ [en_2CoCl_2]$. Le butanal ne donne rien.

GÉOCHIMIE

Étude du dégagement d'hydrogène associé au départ de l'eau de constitution des chlorites ferromagnésiennes; Orcel J. et Renaud P. (*C. R.*, 1941, **212**, 918-920). — L'analyse thermique différentielle des chlorites ferromagnésiennes, effectuée dans le vide, met en évidence deux départs de l'eau de constitution à 500° et à 700°, le second départ s'accompagnant d'un phénomène exothermique lié à un dégagement de H_2. Ce dégagement a été vérifié à partir de deux chlorites d'origine différente, une ripidolite et une chlorite blanche, dont les teneurs en oxyde ferreux sont très différentes (18,73 et 1,24 0/0). Les courbes obtenues et les spectres observés montrent que la ripidolite fournit un dégagement de H_2 bien plus considérable que la chlorite blanche. Ce dégagement est dû manifestement à une réduction de l'eau par Fe^{II}. Il est vraisemblable que le phénomène a lieu également lors du premier départ d'eau à 500° mais d'une manière si faible qu'elle le rend imperceptible.

Sur la formation des phosphates de chaux sédimentaires; Rivière A. (*C. R.*, 1941, **213**, 74-77). — Se basant sur des observations géologiques et micrographiques, sur des résultats expérimentaux et des données biologiques, l'auteur pense que les grands gisements de phosphates, liés à des migrations périodiques d'animaux marins ou peut-être à des zones de pullulation, doivent être considérés comme résultant de la concentration biologique, en des régions biologiquement et bathymétriquement privilégiées, des phosphates primitivement disséminés à faibles concentrations dans les étendues océaniques. Les conditions de formation des gisements phosphatés rappelleraient celles des gisements pétrolifères, à cette différence que ceux-ci supposent une activité bactérienne surtout anaérobie, tandis que la libération du P organique à l'état de

phosphate implique une oxydation de la matière organique et par suite une activité bactérienne aérobie.

Sur l'édification des remparts des cirques lunaires et l'orogenèse terrestre; DAUVILLIER A. (*C. R.*, 1941, **213**, 134-136). — L'auteur explique la formation des cirques lunaires. L'atmosphère primitive de l'astre (H_2, N_2 et gaz rares) s'est d'abord partiellement dissoute, sous haute pression, dans le magma fondu, puis s'est dégagée lors du refroidissement de celui-ci en l'émulsionnant sous la croûte. Une calotte sphérique s'étant soulevée puis fracturée annulairement et radialement s'est affaissée ensuite sous le poids de l'exsudat solide accompagnant le dégagement gazeux et s'est enfoncée dans l'écorce à la manière d'un piston conique en refoulant cette écorce par compression horizontale; on peut calculer la hauteur des remparts en fonction du rayon de la calotte sphérique intéressée et de l'enfoncement, et l'ordre de grandeur du résultat se trouve vérifié. Mais tandis que le relief lunaire est fossile et n'a pu se dessiner qu'en une seule fois, sur la Terre le phénomène d'enfoncement des socles sous-océaniques ou méditerranéens peut se poursuivre à la faveur du volcanisme; l'auteur calcule par les mêmes équations l'altitude maxima originelle des chaînes bordières circum-océaniques.

Spécification des argiles du Sidérolithique subordonnées à la formation des sables du Périgord, en Dordogne; DE LAPPARENT J. (*C. R.*, 1941, **213**, 111-114). — Une étude des amas argileux du Périgord a montré que les minéraux du groupe de la kaolinite — kaolinite typique, halloysite — y sont souvent associés à de la montmorillonite en masses diaphanes, légèrement teintée, de nature magnésienne et calcique. Ces argiles forment des amas à la base ou dans la masse des sables du Sidérolithique et doivent être rapportées au Ludien ou au Sannoisien.

Sur les relations des granites, aplites, microgranites et rhyolites de l'extrémité Est du massif de Guéret et sur le problème de leur genèse; DEMAY A. (*C. R.*, 1941, **213**, 455-457). — Les observations effectuées montrent qu'il y a eu d'abord montée du granite calco-alcalin, avec formation en bordure d'un type alcalin et passage de celui-ci à un granite aplitique à tendance microgranitique et à des aplites déjà proches d'un microgranite. Les rhyolites noires sont montées au cours d'une deuxième phase, traversant cet ensemble légèrement érodé, formant au-dessus de lui des dômes ou de petites coulées. Les filons et sils de microgranite alcalin et de rhyolite gris clair correspondent à une troisième phase: la refusion partielle des rhyolites noires donne alors naissance à des microgranites très particuliers. Enfin les microgranites calco-alcalins à grands phénocristaux du troisième groupe résultent soit de la phase III, soit plutôt d'une quatrième phase distincte. Quant à la genèse de ces roches, les phénocristaux des microgranites et des rhyolites ont pris naissance dans un magma vraiment fondu, puis il y a eu évolution progressive avec dévitrification; les cristaux visibles des granites et aplites se sont formés à température assez basse dans un milieu solide, et ont subi ensuite une évolution analogue. Le granite semble donc résulter ici de la consolidation d'un magma fondu, suivie d'une dévitrification et de cristallisations successives à température assez basse.

Sur une argile adsorbante recueillie dans les cinérites rhyolitiques de la Bourboule (Puy-de-Dôme); CAILLÈRE S. (*C. R.*, 1941, **213**, 489-491). — L'argile constitue une masse jaune brunâtre de consistance presque sirupeuse et dont la teneur en eau dépasse 90 0/0. Elle est formée de débris très fins de ponces tubulaires ou bulleuses, contenant de petits fragments cristallins de quartz, d'orthose, un peu de plagioclase, quelques lamelles de biotite et de rares zircons. Sa texture est celle d'un tuf remanié, rhyolitique. Après chauffage à 110°, le minéral devient un solide papyracé, brunâtre. L'étude thermique différentielle, l'analyse chimique et l'examen microscopique d'une préparation de poudre amènent à conclure que cette argile est un mélange très intime de montmorillinite et de kaolinite, sous la forme de leurs variétés ferrifères. Les propriétés adsorbantes exceptionnelles sont très vraisemblablement dues au premier de ces minéraux. Cette argile provient manifestement de l'altération de la cinérite rhyolitique.

Sur une trachyandésite à kaersutite et cristobalite parmi les laves de la Chaîne des Puys; BENTOR Y. (*C. R.*, 1941, **213**, 211-214). — Le Puy de Clierzou, au nord du Puy-de-Dôme, est constitué par une roche de couleur gris bleuâtre, d'aspect trachytique, montrant au microcospe des cristaux d'andésine, accompagnés de primes allongés de kaersutite, et noyés dans un verre composé en majeure partie d'oligoclase et d'orthose. Des microlites de cristobalite, en grains irréguliers imbriqués et dont l'abondance est variable, caractérisent l'origine magmatique de la roche. Ce trachyandésite occupe une place importante dans le système d'ensemble des roches de la Chaîne des Puys, car il forme la transition entre les roches basiques et les roches acides de cette chaîne.

Sur quelques minéraux des laves de la Chaîne des Puys; BENTOR Y. (*C. R.*, 1941, **213**, 289-292). — Le quartz n'existe que dans une seule roche, le trachyte à cristobalite de l'aiguille du Puy Chopine. La tridymite, plus fréquente, se rencontre dans les trachytes à biotite du Puy de Dôme et du Puy de Sarcoui. La cristobalite, d'origine magmatique, est un des minéraux les plus répandus dans les roches acides de la Chaîne, trachyandésites acides et trachytes, où lle peut former 10 0/0 et plus de la masse rocheuse. La kaersutite n'est pas rare mais constitue au contraire l'amphibole caractéristique de certains types de trachyandésites; elle forme plus de 31 0/0 de la roche dans les enclaves holocristallines du Puy de Clierzon et du Petit Suchet, où ses phénocristaux prismatiques atteignent 5 cm.; elle est constamment accompagnée d'une angite basaltique. La pseudobrookite se trouve en phénocristaux de 1 à 2 mm, prismes biaxes et biréfringents, dans les trachytes à cristobalite du Puy Chopine; elle est toujours associée au sphène. Enfin l'orthite existe dans les coulées de trachyandésite maenaltique ou essexikéritique en cristaux prismatiques de 1 mm, de biréfringence faible et variable, colorés en brun clair.

Péridotite et sagvandite du Sud de Madagascar; LACROIX A. (*C. R.*, 1941, **213**, 261-265). — Dans les roches recueillies à la mine de phlogopite d'Ampandrandava existe, à côté du banc de pyroxénite exploité, une péridotite formée par des grains et des cristaux d'olivite. Ces derniers prennent des dimensions exceptionnelles au voisinage des poches de calcite et présentent des particularités spéciales. La péridotite est traversée par une dissogénite, à facies pegmatitique, dont le microlite, d'une grande fraîcheur, a des reflets bleuâtres. On trouve encore au contact de ces roches de l'andésine, du mica, des paillettes de biotite, des traînées de bronzite et enfin des veinules rectilignes d'anorthite d'un blanc bleuté éclatant. L'analyse chimique de la péridotite montre une extrême irrégularité de composition, qui, jointe à celle de sa distribution, semble assigner à ce minéral, dont le mica n'est pas primaire, une origine pneumatolytique. Un problème analogue se pose pour une autre roche du Sud de Madagascar, identifiée par l'auteur comme une sagvandite, connue jusqu'alors seulement en un point du Nord de la Norvège, roche à gros grain, formée de bronzite et de giobertite ou magnésite ferrifère, avec quelques lamelles de talc et de petits grains de chromite ou de picotite. La composition des deux roches norvégienne et malgache est identique, sauf certaines différences quantitatives.

Évolution des minéraux résiduels et notamment du quartz dans les sols autochtones en Afrique occidentale française; GLANGEAUD L. (*C. R.*, 1941, **212**, 862-864). — L'évolution des minéraux résiduels a été étudiée dans chaque profil des sols autochtones provenant de la Mission Scaetta (1937). Dans le plus grand nombre des cas, la teneur en quartz augmente entre la roche mère et la surface. Dans les cuirasses subaériennes et les croûtes, il y a souvent disparition totale des minéraux résiduels. La diminution de grosseur des grains de quartz se produit rarement par dissolution, mais presque toujours par fragmentation. Enfin le quartz, xénomorphe dans la roche-mère et dans les ersatz, perd ses caractères primitifs vers la surface où ses petites indentations disparaissent.

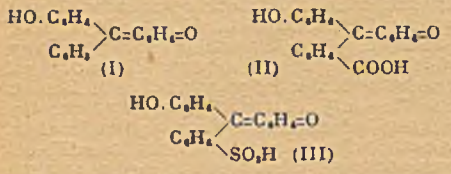
Sur la formation de la glace, en été, dans les coulées volcaniques d'Auvergne; LEPAPE A. et COLANGE G. (*C. R.*, 1941, **213**, 292-294). — Le curieux phénomène des « trous de glace », où la glace se forme en plein été dans des cavités de 40 cm à 1 m situées elles-mêmes au fond d'entonnoirs très évasés de 5 à 10 m de profondeur, doit être attribué, selon les auteurs, non comme on l'a dit à une congélation de l'eau montant par capillarité des profondeurs du sol, mais au rayonnement nocturne. Toutes les conditions nécessaires pour que la glace se forme sous cette influence — air saturé d'humidité, ciel vu sous un grand angle solide, atmosphère calme, sol très isolant, jamais de soleil — se trouvent en effet réunies dans ces trous de glace.

Échantillons d'eau de mer recueillis dans l'Océan Indien Austral par l'aviso « Bougainville »; ROUCH J. (*C. R.*, 1941, **213**, 402-404). — Au cours d'une croisière effectuée au sud de Madagascar de janvier à mars 1939, l'aviso a fait 20 stations océanographiques, où 57 échantillons d'eau ont été recueillis en surface et aux profondeurs de 50 et 100 m. La chloruration a été déterminée par la méthode de Knudsen, en comparaison avec l'eau de mer-étalon du Laboratoire Hydrographique de Copenhague. Les salinités, comme d'ailleurs les observations de température faites par le Bougainville, se trouvent en meilleur accord avec la carte de Schott pour la partie orientale de la croisière que pour la partie occidentale; les densités sont généralement plus fortes. La traversée de la ligne de convergence subtropicale s'est manifestée par une baisse rapide de la température et de la salinité de l'eau de mer. La ligne de convergence sépare très nettement, en surface et au voisinage de la surface, des eaux de mer de nature différente, en même temps qu'elle marque la rencontre de la grande dérive vers l'Est et le Nord-Est causée par les vents d'Ouest de l'Océan Austral avec les courants dirigés vers l'Ouest et le Sud-Ouest venus des régions équatoriales.

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Structure et absorption des colorants hydroxylés dérivés du triphénylméthane. Étude de la tautomérie des benzaurines et des phtaléines; RAMART-LUCAS P. (*C. R.*, 1941, **213**, 67-69). — Ayant déjà établi, d'une part, l'analogie des spectres d'absorption des trois séries de composés de la benzaurine (I), de la phénolphtaléine (II) et de la phénolsulfonaphtaléine (III), et d'autre part, l'existence en milieu neutre de trois formes colorées des corps de la série (III), formes transformables l'une en l'autre réversiblement, l'auteur démontre maintenant que les corps des séries (I) et (II)



présentent le même phénomène de tautomérie. L'équilibre entre les trois formes varie suivant le solvant, la concentration, le *p*H des solutions, le nombre et la nature des atomes ou radicaux fixés sur les noyaux aromatiques. La benzaurine, la phénolphtaléine et la phénolsulfonephtaléine, qui ont sensiblement les mêmes spectres, ont donc aussi les mêmes possibilités de métamorphoses.

Étude des formes tautomères colorées des benzaurines, des phénolphtaléines et des phénolsulfonephtaléines; RAMART-LUCAS P. (*C. R.*, 1941, **213**, 244-246). — Pour préciser la structure des trois formes isomères, dont l'existence a été établie par l'analyse spectrale (*Ibid.*, 1941, **213**, 67), l'auteur a déterminé leurs conditions de formation et d'équilibre selon le milieu, la concentration, le nombre et la nature des substituants fixés sur les noyaux aromatiques. Cette étude fixe les conditions dans lesquelles chacune des formes existe à l'état sensiblement pur, à savoir: A surtout en milieu neutre, parfois en présence d'acides; B surtout en milieu alcalin, parfois en milieu neutre ou en présence d'acide acétique; B' surtout en milieu acide, parfois en milieu neutre. L'influence importante des substituants est en faveur de l'hypothèse émise, selon laquelle l'isomérie proviendrait d'une différence des angles que forment les liens valentiels issus de certains atomes.

Désacylation en milieu alcoolique avec le platine comme catalyseur; VERKADE P. E., VAN DIJK C. P. et IN'T VELD F. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 112-118). — En agitant les α-β-diacyl-γ-tritylglycérols en solution alcoolique avec H_2 en présence de Pd sur du charbon actif comme catalyseur, H_2 est absorbé et il se forme les α.β-diglycérides correspondants avec du triphényl-méthane. Cependant lorsqu'on emploie l'oxyde de Pt comme catalyseur, il ne se produit pas une hydrogénation mais une désacylation. Par exemple, l'α.β-dibenzoyl-γ-tritylglycérol peut être transformé quantitativement en benzoate d'éthyle et α-monotritylglycérol. On observe le même contraste entre les deux catalyseurs dans le cas des β-acyl-α.γ-benzylidèneglycérols. En agitant ces composés en solution alcoolique avec H_2 en présence de Pd sur du charbon actif, H_2 est adsorbé et il se forme les β-monoglycérides correspondants en même temps que du toluène. Quand on emploie l'oxyde de Pd comme catalyseur, il se produit une désacylation quantitative. Le β-stéaryl-α.γ-benzylidène-glycérol peut ainsi être transformé en stéarate d'éthyle et en α.γ-benzylidène-glycérol. Cette nouvelle méthode de désacylation est discutée en détail. La réaction a lieu tout aussi doucement lorsque la substance, en solution alcoolique, est agitée à l'air avec de l'oxyde de Pt qui a été au préalable réduit par H_2.

(Anglais.)

Sur l'influence du solvant et de la température sur la vitesse d'oxydation de quelques substances organiques par l'acide chromique III; SNETHLAGE H. C. S. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 199-206). — La vitesse de la réaction entre l'acide succinique et l'acide chromique a été déterminée dans des mélanges de SO_4H_2 et d'eau renfermant de 62,50 à 95,36 0/0 de SO_4H_2 et pour des températures comprises entre 313° et 413° K. Dans ces solvants, la vitesse est à peu près proportionnelle à la concentration des deux composés réagissants. Le coefficient de température de cette vitesse décroît lorsque la température augmente, la grandeur de cette diminution étant caractéristique pour chaque solvant. A cet égard les solvants peuvent être divisés en deux groupes, la limite entre les deux se plaçant à la concentration de 70 0/0 en SO_4H_2. Les constantes A et E de la formule d'Arrhénius $K = A.e^{-\frac{E}{RT}}$ varient avec la température. La variation de ces constantes avec la composition du solvant amène à la conclusion que la vitesse de l'oxydation dans les solvants renfermant plus de 70 0/0 de SO_4H_2 est déterminée par la présence de l'hydrate $SO_4.3H_2O$ tandis que dans les solutions plus diluées, c'est l'hydrate $SO_4.5H_2O$ qui semble jouer le rôle correspondant.

(Anglais.)

Sur la cinétique d'oxydation des hydrocarbures éthyléniques; AMIEL J. (*C. R.*, 1941, **212**, 956-958). — L'auteur s'oppose aux conclusions de M. Paquot (*Ibid.*, 1941, **212**, 556), qui admet comme valable, au moins dans la phase centrale de l'oxydation, la théorie de Moureu et Dufraisse ou de Dupont sur la cinétique des hydrocarbures éthyléniques. Les courbes d'évolution de la vitesse ne sont pas paraboliques. Les connaissances sur la combustion lente d'un grand nombre d'hydrocarbures, l'existence d'une longue période d'induction et le fait que la vitesse est très sensible à des traces d'impuretés permettent de conclure à des réactions par chaînes, et ces chaînes peuvent présenter des ramifications dégénérées mettant en défaut les hypothèses simples de Kowalsky. Il importe, d'autre part, de faire intervenir des phénomènes de tautomérie.

Réponse aux critiques de M. Jean Amiel au sujet de la cinétique d'oxydation des carbures éthyléniques; PAQUOT C. (*C. R.*, 1941, **213**, 130-131). — L'auteur réfute les critiques faites par M. Amiel à ses conclusions. Il maintient que la théorie de M. Dupont est vérifiée par les résultats obtenus pendant la majeure partie de l'oxydation. Il ne croit pas utile de faire intervenir la théorie des réactions en chaînes qui s'applique à des milieux homogènes gazeux, considérés à haute température et concernant des réactions de combustion totale de courte durée, alors que ses expériences, concernant des milieux en phase liquide, pris à 25°, sont faites en présence d'un grand excès de carbure et durent de 200 à 2.000 heures.

Oxydation catalytique de composés benzéniques par les phtalocyanines; PAQUOT C. (*C. R.*, 1942, **214**, 173-175). — L'oxydation de l'éthylbenzène $C_6H_5.CH_2.CH_3$ en présence de 0,75 0/0 de phtalocyanine de Ni donne après 240 heures de chauffage à 125° une attaque de 30 0/0 du carbure, dont 60 0/0 sont transformés en acétophénone et 7 0/0 en acide benzoïque. Le toluène $C_6H_5CH_3$ donne des rendements plus faibles à cause de la température d'oxydation forcément moins élevée (100°). Par contre le diphénylméthane donne à 100 0/0 avec 0,5 0/0 de catalyseur: 30 0/0 de carbure attaqué, dont 73 0/0 transformés en benzophénone. L'alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ voit sa fonction alcool oxydée avec formation d'aldéhyde et d'acide benzoïque (28 0/0 d'alcool après 130 heures à 110°). Enfin dans l'oxydation de l'alcool phényléthylique $C_6H_5CH_2CH_2OH$, on trouve au bout de 200 heures à 120° en présence de 0,5 0/0 de phtalocyanine 40 0/0 d'alcool attaqué, avec formation de benzoylcarbinol $C_6H_5COCH_2OH$ par oxydation du C en α, et d'aldéhyde et d'acide benzoïques par dégradation de la molécule. Toutes ces réactions mettent en évidence l'activation par le noyau benzénique (comme cela se passait pour la double liaison des composés éthyléniques) du C en α, activation qui permet la transformation du groupement CH_2 en un groupement CO; dans certains cas l'oxydation plus prononcée peut s'accompagner d'un raccourcissement de la chaîne.

Le couple zinc-nickel dans l'hydrogénation des composés organiques; HAIELAY V. (*C. R.*, 1941, **213**, 304-305). — Le couple Zn-Ni se prépare en traitant une solution ammoniacale de SO_4Ni par de la poudre de Zn. Il est d'un emploi facile pour les hydrogénations et se montre surtout actif en présence d'un alcali, ammoniaque ou hydroxyde alcalin. L'auteur expose les résultats satisfaisants qu'il a obtenus dans l'hydrogénation d'acides éthyléniques en acides saturés, d'aldéhydes en alcools, d'acides cétoniques en acides-alcools, d'oximes en amines primaires, d'isonitrosocétones en aminoalcools, de nitriles en amines, de dérivés nitrés en dérivés aminés, enfin de cétones en amines par hydrogénation directe en milieu ammoniacal.

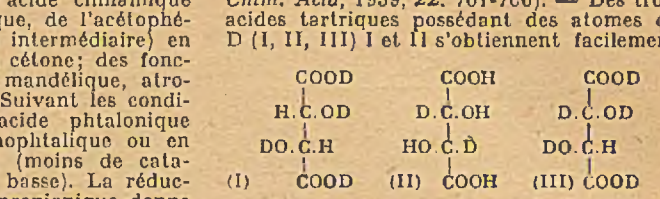
Les spectres Raman et infrarouge de quelques nitrates d'alcoyles. Spectres et modes de vibration de ces composés; LECOMTE J. et MATHIEU J. P. (*C. R.*, 1941, **213**, 721-723). — Les auteurs ont repris l'étude en mesurant la dépolarisation des raies Raman et étendant les mesures d'absorption infrarouge. Sur les 18 modes normaux de vibration de $CH_3.O.NO_2$, qui comprennent 6 vibrations internes du groupe CH_3, 3 vibrations internes du groupe NO_2 et 9 vibrations d'ensemble de la molécule, 14 et peut-être même 16 se laissent représenter par des fréquences observées. En ce qui concerne les homologues $R.O.NO_2$, la multiplication des raies Raman dans les régions de 3000 et de 1300-1450 cm^{-1} indique que les groupes CH_2 de la chaîne se différencient par leur mode de vibration; les fréquences propres du NO_2 ne présentent pas de variation systématique; l'apparition des

nombreuses bandes nouvelles qu'on observe ne s'explique que si l'on admet la présence de deux formes moléculaires différant par la forme de la chaîne carbonée.

Sur la réduction au moyen du phosphore en présence d'iode ou d'acide iodhydrique comme catalyseur ; Miescher K. et Billeter J. R. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 601-610). — La considération du rôle théorique de P dans la réduction au moyen de IH, a suggéré aux auteurs de renoncer à travailler avec un excès de IH libre, et d'éviter l'emploi de tube scellé en envisageant que l'agent réducteur est le phosphore. Ils effectuent la réaction en présence d'iode ou d'iodure, en milieu acide. Le choix de l'acide dépend de la température à laquelle on désire opérer (HCl, PO_4H_3 à différentes concentrations). La quantité d'iode ou d'iodure à employer varie de 2 à 15 0/0 de la théorie, suivant les corps à réduire, ou le stade de réduction à obtenir. S'il est nécessaire de solubiliser les substances on peut utiliser CH_3CO_2H ou l'acide propionique. P ne semble être oxydé totalement en PO_4H_3 que dans les opérations à haute température où la réduction atteint son maximum d'efficacité. Les auteurs donnent un certain nombre d'applications de leur méthode : réduction de l'acide cinnamique en acide phénylpropionique, de l'acétophénone (avec condensation intermédiaire) en phényl (β-phényl-propyl) cétone ; des fonctions alcools des acides mandélique, atrolactinique et benzilique. Suivant les conditions expérimentales, l'acide phtalonique est réduit en acide homophtalique ou en acide phtalidecarbonique (moins de catalyseur, température plus basse). La réduction de l'acide β-benzoylpropionique donne naissance à différents composés entre autres l'acide γ-phénylbutyrique et l'α-tétralone. L'acide *o*-benzoylbenzoïque se transforme en dihydroanthracène. Le chlorure de tosyle, ainsi que l'amide et l'anilide correspondant sont réduits en *p*-tolylsulfure et l'acide *m*-benzoïque-sulfochlorure en acide *m*-mercapto-benzoïque. Les éthers phénoliques se scindent en phénols correspondants et en iodure d'alcoyle, mais cette réaction nécessite au moins une molécule d'iodure.

(Allemand.)

Contribution à la chimie des composés du deutérium. Sur la préparation du glyoxal-d_2, de l'acide trans-éthylène-d_2 dicarbonique et de l'acide *d.l*-dihydroxy-1.2 éthane-d_2 dicarbonique ; Erlenmeyer H., Bitterlin O. et Weber H. M. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22. 701-706). — Des trois acides tartriques possédant des atomes de D (I, II, III) I et II s'obtiennent facilement



par cristallisation de l'acide tartrique ou de II dans OD_2. La préparation de II nécessite une synthèse. On traite C_2D_2 par O_2 et on obtient ainsi un glyoxal-d_2 très pur. $C_2O_2D_{1.95}H_{0.05}$ la suite de la synthèse : dicyanhydrine, acide, se fait avec un mauvais rendement. Le rendement est meilleur quand on traite par D_2, en milieu acétate d'éthyle en présence de Pd, l'acétylène-dicarbonate de méthyle, on obtient ainsi un fumarate de méthyle $C_6H_{4.05}D_{1.95}O_4$ F. 105°.5. L'ester est ensuite saponifié et l'acide est transformé en acide II par action de ClO_3H en présence de O_4Os. Les auteurs ont isolé ainsi un acide anhydre $C_4H_{1.05}D_{1.95}O_3$, F. 204°-206°.

(Allemand.)

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Sur la préparation des composés organo-magnésiens symétriques ; Décombe J. (*C. R.*, 1941, 213, 179-181). — Pour déterminer les meilleures conditions de préparation des dérivés organo-magnésiens, l'auteur a analysé les solutions surnageant les précipités obtenus par addition de dioxane aux solutions éthérées organomagnésiennes. Les résultats établissent qu'il est facile de passer, avec des rendements souvent excellents, d'un composé organo-magnésien mixte au composé symétrique correspondant par simple addition d'une quantité relativement faible de dioxane, généralement la quantité nécessaire pour précipiter tout l'halogène, soit 1 mol. 25 ou 1 mol. 5 pour 1 molécule de magnésien. Les précipités peuvent être essorés en atmosphère d'azote sec et le filtrat limpide, complètement exempt d'halogène, contient alors 50 à 94 0/0 du magnésien initial sous la forme symétrique. Les dérivés chlorés donnent les meilleurs rendements (83-89 0/0), les dérivés bromés des rendements variables (64-94 0/0), les dérivés iodés aliphatiques ne conviennent pas.

Une nouvelle réaction colorée du chlorure de phénarsazine ; Delga J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 73-76). — Le chlorure de phénarsazine ou adamsite $C_6H_4\langle^{NH}_{AsCl}\rangle C_6H_4$ donne en solution acétique en présence de NO_3Ag une coloration jaunâtre dont la limite de sensibilité se trouve comprise entre 0,02 et 0,04 mg. Cette réaction peut être utilisée pour la détection de ce toxique dans l'eau, où l'on arrive à déceler jusqu'à 1/125000 d'adamsite. Aucun des autres dérivés de l'arsenic soumis à cette réaction ne donne de coloration, sauf les dérivés chlorés, qui donnent un précipité blanc caillebotté de ClAg.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

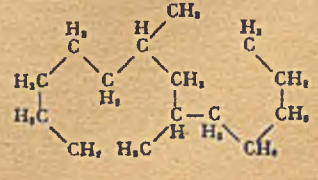
L'oxydation du butane normal. I. Partie expérimentale ; Schuit G. C. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 29-49). — Étude cinétique de l'oxydation du butane normal pour des températures comprises entre 220° et 270°. La réaction est autocatalytique. Elle est accélérée par une augmentation de la pression, de la température et de la concentration du butane tandis que O_2 diminue la vitesse de la réaction. La relation de Semenoff $\Delta p = Ae^{\varphi t}$ s'applique pour le domaine des températures étudiées. L'état des parois exerce une grosse influence sur la vitesse de réaction. Si les parois sont recouvertes de ClK, on observe un ralentissement de la réaction, principalement par abaissement de la valeur de φ. Certains faits montrent qu'il est possible d'empoisonner les parois de façon telle que la valeur de A diminue aussi. Il est possible d'augmenter A par l'addition de petites quantités de substances étrangères. Les plus actives parmi ces substances sont les nitrites et les nitrates d'alcoyles, l'oxyde d'éthyle et l'aldéhyde *n*-butylique. L'analyse des produits de la réaction montre que pour les concentrations élevées de la substance combustible, une réaction notable a déjà lieu pendant la période d'induction. On a trouvé qu'une accélération brusque de l'augmentation de pression se produisant à ces concentrations pouvait être en corrélation avec le maximum de la concentration du peroxyde.

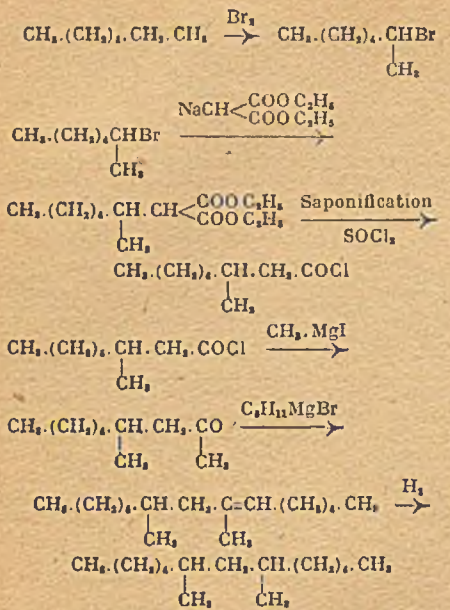
(Anglais.)

Synthèse de quelques hydrocarbures aliphatiques cristallisés *m* l'état pur II ; Backer J. H. et Strating J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 933-946). — La synthèse des hydrocarbures aliphatiques suivants à l'état très pur a été réalisée : *n*-pentatriacontane, *n*-hexatriacontane, *n*-tétracontane, *n*-tritétracontane, méthyl-di-*n*-heneicosyl-méthane et *n*-nonyl-di-*n*-heneicosyl-méthane. Le *n*-pentatriacontane $C_{35}H_{72}$ se prépare en partant de l'acide stéarique et par l'intermédiaire de la stéarone, Eb_3 = 281°, F. 74°,4-74°,6. La synthèse du *n*-hexatriacontane $C_{36}H_{74}$ se fait à partir du stéarate d'éthylé. On prépare l'alcool octadécylique et le bromure correspondant sur lequel on fait agir Mg, F. 75°,9-76°,1. La synthèse du *n*-tétracontane $C_{40}H_{82}$ a été réalisée par l'intermédiaire de l'acide octadécylmalonique, F. 81°,2-81°,4. Le *n-tritétracontane* $C_{43}H_{88}$ a été préparé à partir de l'acide béhénique. Cet acide chauffé avec du fer donne la béhénone qui réduite par Zn amalgamé et ClH donne l'hydrocarbure, F. 84°,95-85°,15. La synthèse du *méthyl-di-heneicosyl-méthane* $CH_3(C_{21}H_{43})_2CH$ a été réalisée de la façon suivante : par l'action de l'iodure de méthylmagnésium dans C_6H_6 sur la béhénone, on obtient le *méthyl-di-heneicosyl-méthanol* qui existe sous une forme métastable F. 60°,2-60°,4 et sous une forme stable F. 65°,2-65°,4. En chauffant cet alcool avec SO_4H_2 à 150°-175°, on obtient un hydrocarbure non saturé F. 47°,8-48°,1 qui en solution dans le cyclohexane agité avec H_2 en présence de noir de Pt donne le *méthyl-di-heneicosyl-méthane*, forme stable F. 66°,5-66°,7 et forme métastable F. 61°,5-62°. En traitant la béhénone par le bromure de nonylmagnésium, on obtient le *nonyl-di-heneicosyl-méthanol* forme stable F. 58°,7-59°,1, forme métastable F. 41°,6-41°,9. Ce composé déshydraté par chauffage avec SO_4H_2 donne l'hydrocarbure non saturé $C_{33}H_{66}$ forme stable F. 44°-46°, forme métastable F. 34°,3-34°,4. L'hydrogénation de cet hydrocarbure par IH et P, suivie d'une réduction au moyen de Al amalgamé et H_2O donne le *nonyl-di-heneicosyl-méthane* $CH(C_9H_{19})(C_{21}H_{43})_2$ forme stable F. 38°,8-39°,2, forme métastable F. 32°,6-32°,8.

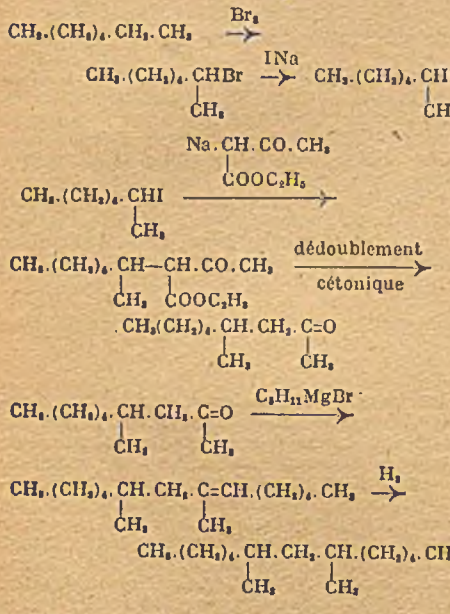
(Français.)

Sur la constitution de l'hydrocarbure $C_{15}H_{32}$, base de la molécule de spartéine ; Schirm M. et Besendorf H. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, 280. 64-75). — Le carbure $C_{15}H_{32}$, obtenu par Karrer dans la dégradation de la spartéine selon Hoffmann, a été comparé avec le 6.8-diméthyltridécane dont la synthèse a été réalisée par la série des réactions ci-après :





On obtient de meilleurs rendements (40 0/0) en utilisant les réactions suivantes :



L'hydrocarbure obtenu a $Eb_{760} = 242°$ comme celui de la spartéine. Les indices de réfraction des deux hydrocarbures, mesurés au réfractomètre de Pulfrich coïncident aussi exactement que possible.

La préparation des hydrocarbures non saturés par la dissociation thermique des acétates; Van Pelt A. J. et Wibaut J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 55-64). — La décomposition thermique des esters acétiques est employée comme méthode de préparation des hydrocarbures non saturés de différents types. Il ne se produit pas de réactions secondaires avec formation d'isomères des hydrocarbures, de sorte que cette méthode permet la préparation aussi bien de grosses que de petites quantités d'hydrocarbures non saturés. Les rendements par rapport à l'acétate varient de 60 à 90 0/0. Les acétates des alcools primaires se décomposent à des températures plus élevées que ceux des alcools secondaires. La température de décomposition des acétates des alcools primaires est comprise entre 500°-525° et celle des acétates des alcools secondaires est voisine de 450°. Le nouvel hydrocarbure suivant a été préparé : *nonadiène-1,8* Eb = 141°-144°, $N_D^{20} = 1,4302$, $d_4^{20} = 0,7511$.

(Anglais.)

Les constantes réfractométriques du diméthyl-3,3-butène-1; Wibaut J. P. et Gitsels H. L. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 241-244). — Les auteurs ont déterminé les indices de réfraction à différentes longueurs d'onde et la densité d'un échantillon pur de diméthyl-3,3-butène-1. Ils ont trouvé $d_4^{20} = 0,6519$ et $n_{5893}^{20} = 1,3758$. D'après ces résultats, ils ont calculé la dispersion, la dispersion spécifique et la dispersion moléculaire de cet hydrocarbure.

(Anglais.)

Sur l'octène-3; Wibaut J. P. et Gitsels H. P. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 947-951). — La synthèse de l'octène-3 a été réalisée de la façon suivante : le dibromo-1,2-éthoxy-1-butane a été obtenu en traitant l'aldéhyde-*n*-butylique dans l'alcool absolu par Br_2 à 0°, $Eb_{17} = 88°-92°$, $N_D^{20} = 1,4956$. Par l'action du bromure de butylmagnésium sur ce composé en solution dans l'éther à 0°, on obtient le bromo-3-éthoxy-4-octane $Eb_{11} = 102°-105°,5$, $N_D^{20} = 1,4522$. En chauffant ce dernier composé avec un mélange renfermant 90 0/0 d'alcool et 10 0/0 H_2O en présence de poudre de Zn, on obtient l'*octène-3* $Eb_{760} = 121°,5-123°$. C'est un mélange des isomères *cis* et *trans* en proportion inconnue, $d_4^{20} = 0,7191$, $n_{6562}^{20} = 1,4100$, $n_{5376}^{20} = 1,4136$ $n_{4861}^{20} = 1,4200$, $n_{4341}^{20} = 1,4270$. Les valeurs suivantes pour la réfraction moléculaire ont été trouvées : $MR_{6562} = 38,66$, $MR_{5376} = 38,96$, $MR_{4861} = 39,41$, $MR_{4341} = 40,06$. On a trouvé pour la dispersion moléculaire $(MR_{5376}-MR_{6562}) = 0,83$ et $(MR_{4341}-MR_{6562}) = 1,40$.

(Anglais.)

Les pouvoirs solvant et de dissociation des hydrocarbures chlorés. II. Calculs; Van Braan Houckgeest J. P. W. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 65-75; voir *Bull. Soc. Chim.* 1942). — Les équations obtenues par l'auteur pour l'équilibre de dissociation et la solubilité d'un électrolyte contiennent une série de quantités d'énergie dont les valeurs doivent être connues afin de permettre une comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales. Dans ce mémoire, l'auteur calcule ces différentes quantités d'énergie pour les chlorures, bromures et iodures de tétraméthyl-ammonium, tétraéthylammonium et tétra-*n*-propylammonium. Les énergies de solvatation ont été calculées pour ces électrolytes dans les solvants suivants : CH_3CH_2Cl, CH_2CHCl_3, CH_2ClCH_2Cl, CH_3CCl_3, $CH_3ClCHCl_2$, CH_2ClCCl_3, $CHCl_2CHCl_2$, $CHCl_2CCl_3$, $(CH_3)_2CHCl$, $(CH_3)_3CCl$, $CHCl_3$ et C_6H_5Cl.

(Anglais.)

Contribution à l'étude des chlorobromométhanes par l'effet Raman; Delwaulle M. L. et François F. (*C. R.*, 1942, **214**, 226-227). — En vue de suivre l'évolution de chaque fréquence lorsqu'on substitue progressivement Br à Cl dans CCl_4, les auteurs ont déterminé le facteur de dépolarisation des raies Raman des trois chlorobromométhanes. Les auteurs rectifient partiellement le spectre donné par M. Lecomte (*Ibid.*, 1937, 204, 1927) pour CBr_2Cl_2. La Note donne en tableau l'intensité, l'état de dépolarisation et l'attribution des raies des spectres de CCl_4, CCl_3Br, CCl_2Br_2, $CClBr_3$ et CBr_4.

Contribution à l'étude des produits formés par l'action simultanée du gaz sulfureux et du chlore sur les hydrocarbures aliphatiques à la lumière ultraviolette. I. Produits dérivés du propane en solution dans le tétrachlorure de carbone; Asinger F., Schmidt W. et Ebeneder F. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 34-41). — La réaction de $SO_2 + Cl$ sur les hydrocarbures aliphatiques, dans CCl_4 à la lumière ultraviolette fournit des chlorures d'acides sulfoniques aliphatiques, $R.SO_2Cl$. Le propane donne ainsi un mélange, en proportions sensiblement égales, de *sulfochlorure-1*, $Eb_{11} = 78°-79°$, $D_{20} = 1,267$, $n_D^{20} = 1,452$, et de *sulfochlorure-2*, $Eb_{15} = 74°,5$, $D_{20} = 1,270$, $n_D^{20} = 1,453$; les quantités formées ont été déterminées au moyen du diagramme thermique des *sulfamides*, 1, F. 53,5, et 2, F. 65°,7, qui forment un mélange eutectique F. 24°, pour des proportions équimoléculaires. Il se forme en outre du *disulfochlorure-1,3* (pas de 1,2), F. 48°, *diamide*, F. 173°, *dianilide*, F. 130°; du *sulfochlorure de chloropropane*, F. 56°-88°, probablement un mélange de chloro-2 et 3, et une petite quantité de *sulfochlorure de dichloropropane*, non purifié. — **II. Produits dérivés du *n*-butane;** Asinger F., Ebeneder F. et Bock E. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 42-48). — Le butane a fourni : 33 0/0 de *sulfochlorure-1*, $Eb_{15} = 93°,5$, et 67 0/0 de *sulfochlorure-2*, $Eb_{15} = 85°$, *n-cyclohexylamides* correspondantes, 1, F. 71°,8 et 2, F. 58°, entectique, F. 35°,5, pour 60 0/0 de l'isomère 2; des disulfochlorures dans la proportion de 80 0/0 de *disulfochlorure-1,3*, F. 41°, *dianilide*, F. 170°, et 20 0/0 de *disulfochlorure-1,4*, F. 83°,5, *diamide*, F. 182°, *dianilide*, F. 188°,5; ces deux disulfochlorures forment un entectique, F. vers 30° pour 16 0/0 environ de disulfochlorure-1,3; il n'a pas été trouvé de disulfochlorure-1,2.

Contribution à l'étude des esters de l'acide arsénieux; Dupire A. (*C. R.*, 1942, **214**, 82-84). — Quinze esters arsénieux d'alcools à fonctions complexes ou à poids moléculaire élevé ont été préparés avec un appareillage spécial. La vitesse d'estérification est maximum pour les alcools primaires en C, et pour les diols bi-primaires; elle diminue beaucoup avec l'élévation du poids moléculaire. Les phénols, alcools secondaires et halogénés s'estérifient très difficilement, au contraire des cycloacétals de la glycérine. Les esters arsénieux s'hydrolysent d'autant plus facilement que l'alcool de départ est plus soluble dans l'eau. Constantes physiques des *esters de : éthyl-2 hexanol*, Eb_4 : 215°, $d_0^{20} = 1,044$, $n_D^{20} = 1,4563$; *dodécanol-1*, Eb_{11} 1 300°, $d_0^{22} = 0,980$, $n_D^{22} = 1,5400$; *ocladécen-9 ol-1*, Eb_4 : 305°, $d_0^{22} = 0,968$, $n_D^{22} = 1,4779$; *acétyl-2 éthanol-1*, Eb_4 : 145°, $d_0^{23} = 1,549$, $n_D^{23} = 1,4860$; *o-méthylcyclohexanol*, Eb_4 : 208°, $d_0^{21} = 1,126$, $n_D^{21} = 1,4969$; *lactate d'éthyle*, Eb_4 : 165°, $d_0^{20} = 1,348$, $n_D^{20} = 1,4790$; *lactate de butyle*, Eb_4 : 235°, $d_0^{23} = 1,174$, $n_D^{23} = 1,4552$; *propane-diol-1,3*, Eb_{16} : 190°, $d_0^{22} = 1,618$, $n_D^{22} = 1,5096$; *butane-diol-1,3*, Eb_{15} : 215°, $d_0^{21} = 1,462$, $n_D^{21} = 1,4967$; *chloro-1 propanediol-2,3*, Eb_{11} : 220°, $d_0^{24} = 1,753$, $n_D^{24} = 1,5532$; *éthylidène-dioxypropanol-1,2*, Eb_{15} : 190°, $d_0^{22} = 1,300$, $n_D^{22} = 1,4819$; *cyclohexylidène-dioxypropanol-1,2*, Eb_{11} : 350°, $d_0^{22} = 1,245$, $n_D^{22} = 1,5128$; *o-crésol*, Eb_{15} : 262°, $d_0^{23} = 1,299$, $n_D^{23} = 1,5933$; *m-crésol*, Eb_{15} : 280°, $d_0^{21} = 1,306$, $n_D^{21} = 1,5922$; *p-crésol*, F. 32°, Eb_4 : 250°, $d_0^{23} = 1,332$ $n_D^{23} = 1,5935$. Le module réfractométrique est généralement invariant et compris entre 6,50 et 7,50.

Polymères élevés organiques artificiels, sur le mode de réaction des

acyldiisocyanates avec les dérivés aminés et hydroxylés polyfonctionnels ; LIESERTh. et MACURA K. (*Ann.*, 1941, 548, 226-254). — Le *diisocyanate d'adipyle* OC=N-CO-$(CH_2)_4$-CO-N = CO, Eb_{11} = 123°-125°, est hydraté en diamide adipique; il forme à 0°, avec le glycol dans le dioxane, un produit d'addition $C_8H_{14}O_4N_2$ + C_2H_6O, F. 202°-206° (déc.); il est polymérisé, à température plus élevé, à l'ébullition, ainsi que dans C_6H_6 bouillant, en une substance F. 206°-210°, dont le poids mol. atteint 1254 et qui est insoluble dans le dioxane; avec l'hexaméthylèneglycol dans le dioxane, il se forme un polymère F. 198°-206°, insoluble dans le dioxane, et dont le poids moléculaire atteint 1734; avec le décaméthylèneglycol dans le dioxane bouillant, on obtient un polymère F. 153°-164°, soluble dans le dioxane. Le *diisocyanate de sébacyle*, Eb_{11} = 126°-128°, se comporte de manière analogue; il forme, dans le dioxane bouillant, des polymères avec le glycol, F. 185°-198°, insoluble, l'hexaméthylèneglycol, F. 159°-163°, soluble à chaud, insoluble à froid dans le dioxane, et le décaméthylèneglycol, F. 144°-153°, soluble dans le dioxane, de grandeur moléculaire 1050 environ. Le diisocyanate d'adipyle forme avec l'éthylènediamine, dans le dioxane bouillant, une substance polymérisée, F. 234°-241°, de grandeur moléculaire 1280; avec la pentaméthylène-diamine, une substance F. 213°-222° (déc.), mol. 2196; et avec l'octaméthylènediamine, une substance F. 203°-209° (déc.), ces produits sont solubles dans divers solvants; le diisocyanate de sébacyle se comporte de manière analogue, il donne avec l'éthylènediamine un produit F. 218°-228° (déc.); mol. 1346, la pentaméthylènediamine, un produit F. 204°-215° (déc.), et avec l'octaméthylènediamine, une substance F. 197°-212° (déc.), insoluble solvants usuels. Les diisocyanates d'adipyle et de sébacyle forment, avec la glycérine, dans le dioxane bouillant, des substances polymérisées, F. 202°-208° (déc.) et 184°-189° (déc.); et avec la biéthanolamine des substances polymérisées, F. 226°-229° (déc.). et 166°-172° (déc.), dont les grandeurs mol, n'ont pu être déterminées en raison de l'insolubilité de ces produits. Le diisocyanate d'adipyle réagit aussi avec les dérivés de la cellulose contenant encore des OH libres, avec l'alizarine et avec la purpurine.

Remarques sur la communication de Lieser et Macura, hauts polymères organiques artificiels ; BAYER O. (*Ann.*, 1941, 549, 286-287). — L'auteur signale avoir déjà préparé (*Zentral blatt*, 1940, p. 2556) des substances de poids moléculaire élevé, 5 à 20.000, nommés superpolyuréthanes, par action des di-isocyanates sur les glycols, substances analogues à celles plus récemment décrites par Lieser et Macura (*Ann.*, 1941, 548, 226).

Sur la préparation des alcools non saturés supérieurs V. La composition du produit de réaction de l'hydrogénation de l'ester méthylique de l'acide érucique ; KOMORI S (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 122 B-125 B). — Étude de la composition des alcools non saturés préparés par hydrogénation de l'ester méthylique de l'acide érucique en présence du catalyseur (Zn-Cr) O. Le produit de l'hydrogénation renferme une grosse quantité de docosénol et une petite quantité d'alcool béhénylique et de docosène. Le docosène contient une quantité considérable de $C_{22}H_{42}F_2$. Il est probable par conséquent que le docosène se produit pendant la déshydratation du docosénol. On a observé aussi la présence des alcools érucylique et brassidylique et des docosénols $\Delta^{21:13}$ et $\Delta^{14:15}$ qui se forment probablement par migration de la liaison éthylénique dans le produit de réaction.

(Anglais.)

Aptitudes migratrices des radicaux acétyléniques dans les régions transpositrices. Étude du radical heptynyle dans la déshalogénation magnésienne des chlorhydrines $C_7H_{11}C \equiv C(R)COH-CH_2Cl$; TIFFENEAU M. et DEUX Y. (*C. R.*, 1941, **213**, 753-758). — Après avoir étudié le comportement des radicaux éthyléniques dans les réactions transpositrices et montré leur analogie avec les radicaux aromatiques en ce qui concerne l'orientation de ces réactions — analogie qui ne se poursuit pas complètement lorsqu'on envisage les aptitudes migratrices — les auteurs se sont adressés aux radicaux acétyléniques. Ils ont étudié à cet effet la réaction de déshalogénation magnésienne des halohydrines de formule (RR')COH-CH_2Cl où R est un radical quelconque (C_6H_5, CH_3 ou C_7H_{11}) et R' le radical heptynyle. Ces halohydrines ont été obtenues en faisant réagir le bromure de magnésium-heptynyle sur les cétones halogénées. Chloracétone → chloro-1 méthyl-2 nonyne-3 ol-2 :

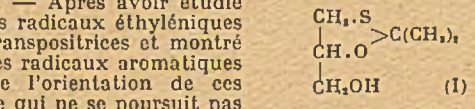
$$C_7H_{11}C \equiv C(OH)(CH_3)CH_2Cl$$

se déshalogénant par simple chauffage avec migration de l'heptynyle en donnant la *décyne-4-one-2* $C_7H_{11}C \equiv C-CH_2-CO-CH_3$, Eb_{10} : 94°-95° (semicarbazone F. 128°) donnant par hydrogénation en présence de Ni Raney la décanone-2 (semicarbazone F. 120°). Chloro-1 butanone-2 → *chloro-1 éthyl-2-nonyne-3 ol-2* $C_7H_{11}C \equiv C(OH)C_2H_5-CH_2Cl$, se déshalogénant avec migration de l'éthyle en *undécyne-5 one-4* $C_8H_{11}C \equiv C-CO-CH_2-C_2H_5$, Eb_{10} 100°-101° (semicarbazone F. 143°-144°). Chloroacétophénone → *chloro-1 phényl-2 nonyne-3 ol-2* $C_7H_{11}C \equiv C(OH)(C_6H_5)CH_2Cl$, se déshalogénant avec migration du phényle en *phényl-1 nonyne-3 one-2 :*

$C_7H_{11}C \equiv C.CO-CH_2-C_6H_5$, Eb_{14} : 170° (semicarbazone F. 84°-85°). Le radical heptynyle semble donc se comporter, au point de vue de ses aptitudes migratrices, comme un radical aliphatique et occuper une place intermédiaire entre les radicaux CH_3 et C_6H_5.

Sur le mécanisme de la réduction des cétones par le sodium ; méthode générale de synthèse des pinacols dissymétriques ; WIEMANN J. (*C. R.*, 1941, 212, 764-765). — La réduction des cétones par Na en présence de C_6H_6 à froid donne de bons rendements en pinacols avec comme seul produit secondaire l'alcool secondaire correspondant à la cétone. Si l'on s'adresse à des mélanges de cétones, le pinacol mixte se forme de préférence aux pinacols symétriques selon la réaction $R_1COR_2 + R_3COR_4 + H_2 \rightarrow R_1R_2C(OH)-C(OH)R_3R_4$ surtout si les vitesses de réduction des cétones sont voisines. Le procédé constitue une méthode de synthèse générale des pinacols dissymétriques et a permis de préparer des pinacols nouveaux, en particulier, à partir d'un mélange de diéthylcétone et de butyrone, le *pinacol* $(C_2H_5)_2C(OH)C(OH)(C_3H_7)_2$, soit $C_{13}H_{28}O_2$, Eb_{10} : 130°, d_4^{13} = 0,9395, n_D^{13} = 1,465.

Sur les thioglycérines et quelques composés sulfurés analogues ; SJOBERG B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 13-29). — L'*α-monothioglycérine*, $Eb_{0,8}$ = 95°, D_{20} = 1,2459, n_D^{20} = 1,5238, est obtenue avec un Rt de 61 0/0 de la théorie par action de H_2S sur le glycide. La réaction de l'acide thioacétique sur le glycide, à 40°, fournit presque quantitativement l'*α-acétyl-α-monothioglycérine* $CH_3-CO-S-CH_2-CHOH-CH_2OH$, $Eb_{1,5}$ = 125°-135°, isomérisé par la chaleur en β ou γ-acétyl-α-monothioglycérine, $Eb_{0,4}$ = 97°-98°; l'hydrolyse du mélange par ClH à 1 0/0 donne l'α-monothioglycérine avec un Rt de 71 0/0. La réaction du thioacétate de K sur le dérivé diacétylé de l'*α-monobromhydrine de la glycérine* Eb_1 = 88°-90°; donne l'*α.β.γ-triacétyl-α-monothioglycérine*, $Eb_{1,5}$ = 130-136°; hydrolysée en α-monothioglycérine avec un Rt de 82 0/0. L'α-monothioglycérine est condensée avec l'acétone, par P_2O_5, en *α.β-acétone-α-monothioglycérine* (I) $Eb_{0,8}$ = 58°-60°; D_{10} = 1,232,



(I) (II)

n_D^{20} = 1,4987; la *β.γ-acétone-α-monothioglycérine*, (II), Eb_2 = 46°-47°; D_{10} = 1,0654, n_D^{20} = 1,4651, a été préparée par action de KSH sur le dérivé acétonique de la monochlorhydrine, il se forme en même temps le *sulfure* $C_{11}H_{20}O_4S$, $Eb_{0,8}$ = 145°-153°; on a préparé de manière analogue, l'*α.β-dithioglycérine* $Eb_{1,7}$ = 91°,5-92°, D_{20} = 1,2415, *acétate*, $Eb_{0,5}$ = 51°, *triacétate*, $Eb_{0,5}$ = 83°; n_D^{20} = 1,5108; et l'*α-β-dithioglycérine*, $Eb_{0,7}$ = 71°-72°, D_{10} = 1,2386, n_D^{20} = 1,5700, *sel de Hg* $C_3H_6OS_2Hg$, F. 190°-190°,5 (déc.), le *γ-oxypropylmercaptan*, $Eb_{0,5}$ = 70°, *disulfure* $C_6H_{14}O_2S_2$, $Eb_{0,5}$ = 160°, produit de condensation avec l'acétone, Eb_{11} = 60°; le *β-oxypropylmercaptan*, Eb_{11} = 51°, *dérivé acétylé*, Eb_{13} = 80°-100°, transformé par ClH en *β-chloropropylmercaptan*, Eb_{744} = 125°-125°,5, produit de condensation avec l'acétone $C_6H_{11}OS$, Eb_{10} = 72°.

Produits d'oxydation et de réduction de l'hydroxycitronnellal ; PALFRAY L., SABETAY S. et RANGEL A. (*C. R.*, 1941, 212, 911-913). — L'hydroxycitronnellal $(CH_3)_2-C(OH)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-CHO$, *semicarbazone* F. 96°, donne une *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, poudre cristalline jaune, F. 85°. L'hydrogénation sous pression en présence de Ni-Raney conduit à l'*hydroxycitronnellol* $(CH_3)_2-C(CH)-CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$, Eb_1 : 124°-125°, $n_D^{17,5}$ = 1,4618, $[\alpha]_D^{10}$ = + 1°,25; *diformiate*, liquide incolore, inodore, non visqueux, Eb_1 : 103°,5; $n_D^{17,5}$ = 1,4436, d_4^{19} = 1,0019; *monoallophanate* $C_{12}H_{21}O_3N_3Cl$, F. 113°; *diallophanate* $C_{14}H_{24}O_4N_4$, F. 196°-197°. L'oxydation de l'hydroxycitronnellal par MnO_4K à froid donne l'*acide alcool* $C_{10}H_{20}O_4$ ou $(CH_3)_2-C(OH)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$, liquide incolore très visqueux, Eb_1 : 150°-151°, $d_4^{13,5}$ = 1,010, n_D^{15} = 1,4592, $[\alpha]_D^{13,5}$ = + 3°,54; *sel de triéthylolamine*, tables incolores, F. 72°.

Sur une nouvelle série d'esters-aldéhydes correspondant au propanol-3-al ; ROVIRA S. et HALASZ A. (*C. R.*, 1941, 212, 643-645). — En faisant agir SOCl₂ sur le propanediol-1.3, on a préparé le *chloro-3-propanol* $ClCH_2-CH_2-CH_2-OH$, Eb_{14} : 64-66°, d'où l'on est passé aux monoesters $R-COO-CH_2-CH_2-CH_2OH$, *hexanoate* Eb_{14} : 134°, $n_D^{18,5}$ = 1,4374 et *benzoate* Eb_3 : 151°, $n_D^{17,5}$ = 1,5253, puis aux esters aldéhydes $R-COO.CH_2-CH_2-CHO$ par oxydation chromique. Ces composés, inconnus jusqu'alors, n'ont pu être isolés à l'état pur mais ont été caractérisés par leurs dinitrophénylhydrazones : *hexanoate*, Eb_{14} : 119°-126°, odeur grasse puissante, *dinitro-2.4-phénylhydrazone* $C_{15}H_{20}O_6N_4$, F. 88°-89°, *benzoate*, Eb_3 : 139°-145°, odeur fruitée de pastèque, *dinitro-2.4-phénylhydrazone* $C_{16}H_{14}O_6N_4$, F. 150°-151°.

Sur l'acide acétique combiné dans le bois et les tissus lignifiés ; BERTRAND G. et BROOKE G. (*C. R.*, 1941, 212, 739-743). — Les auteurs ont déterminé les proportion

d'acide acétique libérable par ébullition avec SO_4H_2 étendu à partir des branches et du tronc de nos principaux bois indigènes et de quelques autres productions végétales plus ou moins ligniflées. Tous ces tissus renferment des quantités notables d'acide acétique, vraisemblablement combiné sous forme d'esters. Mais les bois des espèces angiospermes sont beaucoup plus riches que ceux des espèces gymnospermes, et cette différence est assez importante pour retentir de façon très nette sur la fabrication de l'acide pyroligneux. Quant à l'origine de cet acide acétique, il est probable qu'il est combiné pour la plus grande part à la cellulose et aux polyholosides, et pour le reste aux composés pectiques.

L'acide isanique; Steger Alph et van Loon J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1156-1164). — L'acide isanique est un constituant important de l'huile d'Isano. Il répond à la formule $C_{11}H_{18}O_2$ et possède à côté d'un groupement vinyle deux triples liaisons. Par hydrogénation, il donne de l'acide stéarique. La place des liaisons non saturées a pu être déterminée et l'acide isanique a la constitution suivante : $CH_2=CH-(CH_2)_4-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_7-COOH$. La présence d'un groupement vinyle dans l'acide isanique explique le comportement particulier de l'huile d'Isano lorsqu'on la chauffe à des températures élevées.

(Allemand.)

L'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide oléique. II. Sur la question du soi-disant acide iso-oléique; Steger A. van Loon J. et Pennekamp B. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 952-956). — Le soi-disant « acide iso-oléique de la fabrication des bougies » est un mélange des acides élaïdique 8-9, 9-10 et 10-11.

(Allemand.)

Sur un ester fortement non saturé extrait de Matricaria inodora L.; Sörensen N. A. et Stene J. (*Ann.*, 1941, **549**, 80-94). — On a isolé des fleurs de *Matricaria inodora L.*, un *ester méthylique* $C_{11}H_{16}O_2$, F. 37°, D_4^{20} = 1,0009, *acide* libre $C_{10}H_8O_2$, F. 98°-99°, *ester éthylique*, F. 19°,5. L'hydrogénation de cet ester sur Pt fournit du caproate de méthyle; la scission alcaline par HONa, 5*n* bouillante donne de la vinylméthylcétone. L'hydrogénation de l'ester méthylique par Zn + acide acétique donne un *dérivé dihydrogéné*, $Eb_{0,01}$ = 85°, très sensible à l'air. Par l'action de la lumière ultraviolette, dans une atmosphère d'azote, l'ester F. 37°, probablement *cis*, est isomérisé en *trans*, F. —2 à — 1°, *acide* trans. correspondant suintant à 50° en s'isomérisant. Les propriétés de cet ester et son analogie avec l'ester $C_{11}H_{16}O_2$ retiré par Smirnow et Goljmow (*Chem. J. Ser. A. Journ. allg. Chem. Russe*, 1935, 5, 1195) de *Lachnopyllum gossypinum*, autorisent à lui attribuer la constitution : $CH_3-CH=CH-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH-CO_2CH_3$.

Recherches sur le processus d'hydrogénation de l'huile de graine de coton sous une pression moyenne; Ueno S. et Tokunaga T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 292 B-294 B). — Étude de l'hydrogénation de l'huile de graine de coton sous une pression de 25 atmosphères en présence de 2 0/0 de Ni comme catalyseur et à la température de 180°. Les résultats obtenus montrent que la réaction est presque complète au bout de 1 heure et demie. Tant que le pourcentage en acide oléique n'a pas atteint son maximum, la quantité d'acides saturés n'augmente presque pas. C'est une demi-heure après le début de la réaction que la quantité d'acide iso-oléique formée passe par un maximum et à ce moment, l'acide linoléique disparaît. (Anglais.)

Huiles chlorées; Matsumoto T. et Iwai S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 16-B-18 B). — Des huiles chlorées ont été préparées à partir de l'huile de lin, de l'huile d'olive et de l'huile de sardine en traitant ces huiles par une solution de Cl_2 sec dans CCl_4. Les propriétés physiques et chimiques des huiles chlorées sont données dans le mémoire. La densité, l'indice de réfraction, la viscosité augmentent avec la quantité de Cl_2 fixée par les huiles. De ces résultats on conclut que dans les huiles chlorées, les molécules d'huile s'unissent et présentent des propriétés colloïdales. (Anglais.)

Synthèse des glycérides à l'aide des combinaisons tritylées. IV. α.-Diglycérides simples et mixtes; Verkade P.E., Cohen W. D. et Vroege A. K. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1123-1140). — En agitant les α.β-diacyl-γ-trityglycérols simples ou mixtes en solution ou en suspension dans l'alcool absolu à 45°-50° avec H_2 en présence de charbon palladié et d'un peu de CO_3Ca finement pulvérisé, les groupements trityles se détachent facilement. A côté du triphénylméthane, il se forme des α.β-diglycérides simples et mixtes qui peuvent être facilement isolés à l'état pur avec de bons rendements.

(Allemand.)

Estérification directe des acides gras supérieurs avec le glycérol. I. La formation des mono- et diglycérides et leur séparation; Kawai S. et Nobori H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 59 B). — L'estérification de l'acide laurique, de l'acide stéarique et de l'acide oléique par la glycérine est presque complète par un chauffage de 3 heures à 230°-240°. A 170°-180°, il faut prolonger le chauffage pendant 15 à 20 heures. Les glycérides formés à partir des acides laurique et oléique sont constitués principalement de mono- et diglycérides avec une petite quantité de triglycéride. Ceux formés à partir de l'acide stéarique sont constitués surtout de triglycéride et de diglycéride avec une petite quantité de monoglycéride. Les glycérides obtenus par chauffage prolongé à 170°-180° contiennent moins de mono- et de diglycérides que ceux obtenus par chauffage à 230°-240° pendant un temps plus court. Les glycérides ont été séparés par l'alcool à 85 0/0. II. **Sur la formation de la monolaurine** (*Ibid.* 110 B). En chauffant 1 molécule d'acide laurique avec 1 molécule 4 de glycérine à 240° environ pendant 30 minutes, on obtient le meilleur rendement en monolaurine (environ 40 0/0). (Anglais.)

Estérification directe des acides gras supérieurs avec le glycérol. IV. Sur la formation de la monooléine; Kawai S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 220 B-221 B). — Un mélange d'acide oléique et de glycérol a été chauffé dans une atmosphère de CO_2 à 230°-240° pendant une demi-heure et 1 heure et on a déterminé les propriétés des glycérides obtenus. Le rendement en mono-oléine peut atteindre environ 40 0/0 du produit d'estérification dans les meilleures conditions.

(Anglais.)

Sels complexes des trilons A et B avec le calcium et le cuivre; Pfeiffer P. et Offermann W. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1-12). — Le *Trilon A*, sel de Na de l'acide triacétique-amine $N(CH_2-CO_2Na)_3$, et le *Trilon B*, sel de Na de l'acide éthylène bis-iminodiacétique $[-CH_2-N(CH_2-CO_2Na)_2]_2$, forment des sels complexes solubles avec Ca, ce qui les fait utiliser pour remédier à la dureté des eaux, et avec Cu, ce qui les rend précieux pour éliminer les traces de Cu en cours de fabrication des feuilles minces de caoutchouc, dont la destruction par oxydation à l'air est catalysée par Cu (pour éviter cette oxydation la teneur en Cu doit être inférieure à 0,002 0/0). On a aussi préparé le *sel de Na de l'acide iminodiacétique* $C_4H_6O_4NNa_2 + 6\ H_2O$, F. 71°-72°, qui, chauffé en solution aqueuse avec $Cu(OH)_2$, donne le *complexe* $\cdot C_8H_{10}O_8N_2Na_2Cu + 10\ H_2O$, suintant à 70°, F. 117° (déc.), très hygrométrique à l'état anhydre. Le trilon A, et l'acide libre, correspondant ont donné respectivement les *complexes* $C_{12}H_{16}O_{12}N_2Na_4Cu + 4\ H_2O$, ne précipitant pas par HONa en solution aqueuse, et $C_{12}H_{12}O_{12}N_2Cu_3 + 7\ H_2O$, perdant facilement 6 H_2O par l'action de la chaleur, déc. à 222°; le trilon B et l'acide libre correspondant ont donné respectivement les *complexes* $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2Cu + 4\ H_2O$, et $C_{10}H_{12}O_8N_2Cu_3 + 4\ H_2O$. Le trilon A et son acide forme avec Ca les *complexes* $C_{12}H_{14}O_{12}N_2K_4Ca + 4\ H_2O$, et $C_{12}H_{12}O_{12}N_2Ca_3 + 4\ H_2O$; avec le trilon B on a préparé les *complexes* $C_{10}H_{12}O_8N_2K_2Ca + 4\ H_2O$, et $C_{10}H_{10}O_8N_2K_2Mg + 5\ H_2O$, la solution de ce dernier ne précipite pas par la mixture Mg, et la solution du premier précipite incomplètement par l'oxalate d'ammonium.

Nouvelle méthode générale de préparation de nitriles R-CN par rétrogradation des acides de formule $R-CH_2-CO_2H$; Darzens G. et Mentzer C. (*C. R.*, 1941, **213**, 268-271). — Les acides $R-CH_2-COOH$ sont d'abord transformés en chlorures $R-CH_2COCl$, qui sont condensés avec C_6H_6 en présence de Cl_3Al pour donner des cétones $R-CH_2-CO-C_6H_5$. Celles-ci sont nitrosées par le nitrite d'isoamyle en milieu ClH à 0° et donnent les isonitroso-cétones $R-C(=NOH)-CO-C_6H_5$ qui se décomposent à chaud en acide benzoïque et nitriles $R-C\equiv N$. Exemple : acide laurique $C_{11}H_{23}-CO_2H \rightarrow$ chlorure de lauryle $C_{11}H_{23}.COCl \rightarrow$ laurophénone $C_{11}H_{23}-CO-C_6H_5$ (F. 46°) $\rightarrow$ *isonitrosolaurophénone* $C_{19}H_{31}-C(=NOH)-CO-C_6H_5$, huile jaune $\rightarrow$ *nitrile undécylique* $C_{10}H_{21}.C\equiv N$, Eb_{22} : 142°-144°, Eb_{760} :225°, donnant par saponification l'*acide undécylique* F. 28°, Eb_{12} : 170°. Nouveau corps préparé : *œnanthophénone*, liquide incristallisable, Eb_{14} : 161°, *dérivé isonitrosé* dans HONa F. 107°, donnant par pyrogénation le *capronitrile*. Les auteurs signalent que les termes supérieurs (à partir de C_7) des isonitrosocétones $C_6H_5-CO-C(=NOH)-C^nH^{2n-1}$ sont insolubles dans les alcalis; on devra donc leur assigner une autre formule de constitution.

COMPOSÉS AROMATIQUES

Étude de la transmission de quelques dérivés disubstitués du benzène dans l'infrarouge lointain; Parodi M. (*C. R.*, 1941, **212**, 1138-1140). — Les dérivés du benzène substitués en para par : Br–I, Cl–I, Br–Br, Br–Cl, Br–OH, Br–NH_2, Cl-Cl, Cl–NH_2 ont été étudiés dans l'infrarouge lointain au moyen d'un dispositif à réseau. La comparaison avec les fréquences Raman des mêmes corps déterminées par Kohlrausch montre que les fréquences ω_{11} et ω_{12}, actives en effet Raman pour tous les composés, sont actives en infrarouge seulement quand les substituants sont différents, alors que les fréquences ω_{11} et ω_{12} actives en infrarouge pour tous les composés, sont actives en effet Raman seulement quand les substituants sont différents. Les valeurs des fréquences

ont été déterminées en traçant les courbes représentant les valeurs de ω_{11} et ω_{12} en fonction de la masse totale des substituants. Les bandes correspondant à ω_{11} doivent d'après ces chiffres être confondues tantôt avec celles de ω_{10}, tantôt avec celles de ω_{12}.

Sur un nouveau mode de préparation de carbures benzéniques ω-chlorallylés; BERT P. (*C. R.*, 1941, **213**, 619-620). — La condensation du dichloropropène-1.3 avec les carbures benzéniques par la méthode de Friedel et Crafts peut donner dans certaines conditions, à cause du peu de labilité de l'atome d'halogène vinylique, les dérivés ω-chloralkylés de ces carbures : $R-CH_2-CH=CHCl$. Avec les benzènes monosubstitués, la chaîne ω-chlorallylée se fixe en para; avec les benzènes polysubstitués, elle se fixe en même position que Br à froid et à l'abri de la lumière, seul ou en présence d'iode. Le rendement est de 50 à 80 0/0 : la méthode est plus simple, plus rapide et moins coûteuse que la condensation du dichloropropène-1.3 avec les organomagnésiens effectuée par L. Bert (*Ibid.*, 1925, **180**, 1504). Composé non décrit par celui-ci : ω-chloroallylpseudoamylbenzène $C_{14}H_{19}Cl$, liquide incolore, Eb_{14} : 148°, $d_4^{13} = 0,988$, $n_D^{12} = 1,5225$. La préparation comporte deux réactions secondaires : avec le benzène, formation de triphénylpropane-1.3.3. $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)_2$ et d'homostilbène $C_6H_5-CH_2-CH=CH-C_6H_5$. Celui-ci peut être obtenu en quantité prépondérante si on augmente la dose de Cl_3Al et la durée de chauffe et on arrive ainsi à une excellente méthode de préparation des carbures homostilbéniques, peu accessibles jusqu'à ce jour.

Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des essences allyliques et propényliques; BERT L. (*C. R.*, 1941, **213**, 873-874). — Les éthers-oxydes phénoliques ω-chlorallylés $RO-C_6H_4-CH_2-CH=CHCl$ récemment préparés peuvent servir à la synthèse des essences allyliques et propényliques. 1° En traitant les éthers par Na, soit en l'absence de solvant, soit au sein de l'éther ou de carbures benzéniques, à froid ou à chaud : on obtient l'essence allylique et un alcoxypropylène *vrai*, selon l'équation :

$$2\,RO.C_6H_4.CH_2.CH{=}CHCl + 2\,Na = 2\,ClNa + RO.C_6H_4.CH_2.CH{=}CH_2 + RO.C_6H_4.CH_2.C{\equiv}CH$$

2° En chauffant les éthers ω-chlorallylés avec HOK et un alcool R'OH quelconque, dans les proportions moléculaires 1.3.5, on obtient avec un rendement élevé les éthers-oxydes d'alcoyle et d'alcoxycinnamyle :

$$RO-C_6H_4-CH=CH-CH_2-O-R'$$

que l'hydrogénation par Na et l'alcool scinde en essence propénylique $RO-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ et en alcool R'OH ; une partie de l'essence s'hydrogène en alcoxypropylbenzène :

$$RO-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$$

On a préparé par ces méthodes dans le premier groupe l'estragol, le sapol, le méthyleugénol et l'élémicine, et dans le second groupe l'anéthol, l'isosafrol, le méthylisoeugénol, l'isolémicine et l'asarone.

Sur un nouveau mode de β-chloroéthylation; BERT L. (*C. R.*, 1941, **213**, 1015-1016). — L'auteur emploie la méthode de Gilman et Beaber (*An. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 839), mais en remplaçant le *p*-toluènesulfochlorure par le benzènesulfochlorure, moins coûteux, plus maniable et d'odeur moins désagréable. Le procédé comporte alors les opérations suivantes : 1° action du $C_6H_5SO_2Cl$ bidistillé commercial sur la monochlorhydrine du glycol à 150° pendant 3 heures → benzènesulfonate de β-chloroéthyle $C_6H_5SO_2CH_2CH_2Cl$, huile incolore, Eb_{13} : 192°, $d_4^{20} = 1,131$, $n_D^{20} = 1,535$; 2° condensation du composé précédent avec un organomagnésien mixte dans l'éther anhydre → R CH_2CH_2Cl selon le mode opératoire des auteurs américains.

La constitution des dimères de composés nitrosés; JENSEN K. A. et BANG N. H. (*Ann.*, 1941, **548**, 110-117). — Le moment électrique du *dimère de la nitrosométhylisopropyl-cétone*, F. 102°-105°, $p = 3,32$, ne correspond pas à un dérivé *trans* pur; la substance est peut-être un mélange de *cis* et *trans*.

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique. III. Dérivés de la diphénylsulfone; CHARDONNENS L. et VENETZ J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 853-868). — La *méthyl-4-nitro-3-diphénylsulfone* a été obtenue en condensant le chlorure de l'acide méthyl-4-nitro-3-benzènesulfonique avec C_6H_6 au moyen de Cl_3Al. Prismes légèrement colorés en jaune, F. 117°,5. En traitant la méthyl-4-diphénylsulfone par un mélange sulfonitrique, on obtient suivant les conditions expérimentales la *méthyl-4-dinitro-3.3'-diphénylsulfone*, F. 150°-151° ou la *méthyl-4-trinitro-3.5.3'-diphénylsulfone*, F. 191°-192°. La méthyl-4-nitro-3-diphénylsulfone se condense avec C_6H_5CHO en présence de pipéridine comme catalyseur en *nitro-3-styryl-4-diphénylsulfone*, F. 191°-192°, qui fixe un molécule de Br_2 en donnant le *dibromure* correspondant, F. 217° (décomposition). Elle réagit de la même façon avec les aldéhydes *p*-diméthylaminobenzoïque et anisique pour donner avec de bons rendements la *nitro-3-(p-diméthylamino-styryl)-4-diphénylsulfone*, F. 177° et la *nitro-3-(p-méthoxystyryl)-4-diphénylsulfone*, F. 158°. La méthyl-4-nitro-3-diphénylsulfone se condense avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en solution alcoolique bouillante en présence de CO_3Na_2 en donnant le *p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde nitro-2-(benzène-sulfonyl)-4-benzoïque*, F. 187°-188°. Cette azométhine hydrolysée par ClH dilué donne l'*aldéhyde nitro-2-(benzène-sulfonyl)-4-benzoïque*, F. 133°-134° (*phénylhydrazone*, F. 217°; *semicarbazone*, F. 259°). En condensant cet aldéhyde avec l'acétone par la méthode de Baeyer, on obtient le *di-(benzène-sulfonyl)-6.6'-indigo*, colorant bleu ne fondant pas à 370° et dont la cuve d'hyposulfite est rouge violacé. La diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-diphénylsulfone se condense avec les aldéhyde benzoïque et *p*-diméthylamino-benzoïque en donnant respectivement la *dinitro-3.3'-distyryl-4.4'-diphénylsulfone*, F. 267° et la *dinitro-3.3'-di-(p-diméthylamino-styryl)-4.4'-diphénylsulfone*, F. 237°. En condensant la diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-diphénylsulfone avec la *p*-nitroso-diméthylaniline en solution alcoolique bouillante en présence de CO_3Na_2, on obtient le *bis-(p-diméthylamino-anile) de la dinitro-3.3'-diformyl-4.4'-diphénylsulfone*, F. 250°-251°. Ce dernier composé s'hydrolyse par ClH dilué en donnant la *dinitro-3.3'-diformyl-4.4'-diphénylsulfone*, F. 191°-192° (*disemicarbazone* poudre microcristalline jaune ne fondant pas à 330°). La méthyl-2-nitro-5-diphénylsulfone se condense facilement avec les aldéhydes benzoïque et *p*-diméthylaminobenzoïque en donnant respectivement la *nitro-5-styryl-2-diphénylsulfone* F. 233° et la *nitro-5-(p-diméthylamino-styryl)-2-diphénylsulfone*, F. 264°. Avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en présence de CO_3Na_2, elle donne le *p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde nitro-4-(benzène-sulfonyl)-2-benzoïque*, F. 232°,5. Lhydrolyse de ce composé par ClH donne l'*aldéhyde nitro-4-(benzène sulfonyl)-2-benzoïque*, F. 121°-122° (*phénylhydrazone*, F. 255°-256°). Le di-(benzènesulfonyl)-2.4-toluène a été préparé avec un rendement satisfaisant en transformant par sulfonation par la chlorhydrine sulfurique, la méthyl-4-diphénylsulfone en acide méthyl-4-diphénylsulfonesulfonique-3 et en condensant celui-ci avec C_6H_6 en tube scellé au moyen de P_2O_5. Ce composé ne réagit pas dans les conditions habituelles ni avec C_6H_5CHO, ni avec la *p*-nitrosodiméthylaniline. Deux groupes benzène-sulfonyles en positions ortho et para par rapport à un groupe méthylique ne sont donc pas à eux seuls suffisamment efficaces pour rendre ce dernier réactif et la présence d'un groupe nitro en position convenable semble indispensable.

(Français.)

Les acides *m*-crésolsulfoniques et leur séparation; TCHITCHIBABINE A. et BARKOVSKY C. (*C. R.*, 1941, **213**, 206-209). — Ayant repris l'étude de la sulfonation du *m*-crésol, les auteurs rectifient un certain nombre d'indications erronées des travaux antérieurs de la littérature. La sulfonation donne un mélange qui contient beaucoup d'acide *o*-sulfonique. Même à 120° le sel basique de Ba ou phénato-sel ortho (et non para) est insoluble dans l'eau; sa décomposition par CO_2 ou SO_4H_2 donne le sel de Ba ortho neutre, aiguilles ou prismes, qui ne se décompose anhydre qu'au-dessus de 200°. Des eaux-mères de ce phénato-sel ortho, on a isolé un autre sel de Ba, qui n'est pas le phénato-sel para, mais le phénato-sel de l'acide *m*-crésoldisulfonique $C_7H_6O_7S_2Ba^{1,5}$, 10 OH_2, donnant facilement un sel neutre. pur à 1,5 OH_2. La sulfonation par l'acide chlorosulfonique donne, non l'acide para, mais une forte quantité de sulfone-α du *m*-crésol. L'acide para n'a pu être isolé de l'acide di-sulfonique qu'en utilisant le fait que son sel de Ba est deux fois plus soluble à chaud qu'à froid : le sel para pur est en paillettes brillantes très fines, à 1 OH_2, se décomposant très lentement avec formation de *m*-crésol dès 100°, mais seulement au-dessus de 200° au bloc Maquenne.

Nouvelle synthèse du thymol; BERT L. (*C. R.*, 1941, **213**, 617-618). — La synthèse jalonnée par les formules :

$$RH \rightarrow RNO_2 \rightarrow RNH_2 \rightarrow R.N(SO_4H){\equiv}N \rightarrow ROH$$

n'avait pas été réalisée dans le cas du thymol, faute d'avoir pu préparer le nitro-3-*p*-cymène. L'auteur est parvenu à isoler ce produit en fractionnant systématiquement les têtes de distillation de mono-nitro-*p*-cymène industriellement pur. *Nitro-3-p-cymène*, aiguilles blanchâtres, d'odeur plus puissante que celle du nitro-2, F. 50°,5, Eb_{11} : 122° (nitro-2, Eb_{11} : 129°), réduit par Fe et ClH en *cymidine-3* ou *thymylamine* facile à convertir en thymol selon la méthode de Widmann.

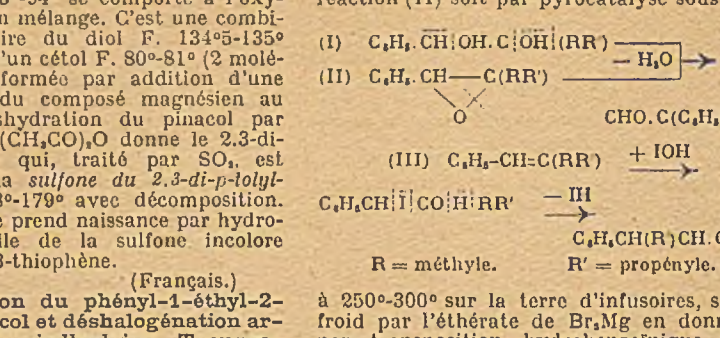
Les pinacols de la p-méthylacétophénone et la sulfone du di-p-tolyl-3.4-thiophène; BACKER H. J., STEVENS W. et VAN DER BIJ J. R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1141-1155). — Ayant besoin de di-*p*-tolyl-2.3-butadiène, les auteurs ont préparé d'après plusieurs procédés le pinacol de la *p*-méthylacétophénone. L'addition d'un excès de $IMgCH_3$ au *p*-tolile a donné naissance à 3 produits : un *pinacol* F. 136°-137° cristaux ditrigonaux scalénoédriques $c : a = 0,305$, formes observées : $r = \{10\bar{1}1\}$, $m = \{11\bar{2}0\}$ et $s = \{24\bar{6}1\}$, un *pinacol* F. 134°,5-135° cristaux monocliniques prismatiques $a : b : c = 1,68 : 1 : 0,616$, $\beta = 86°33'$, formes : $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $o = \{11\bar{1}\}$ et un produit F. 93°-94°. Les deux produits F. 136°-137° et 134°,5-135° sont des diols stéréoisomères qui, oxydés par le tétracétate plombique, présentent des

constantes de vitesse tout à fait différentes. Le produit F. 93°-94° se comporte à l'oxydation comme un mélange. C'est une combinaison moléculaire du diol F. 134°5-135° (1 molécule) et d'un cétol F. 80°-81° (2 molécules) qui s'est formée par addition d'une seule molécule du composé magnésien au *p*-tolile. La déshydration du pinacol par chauffage avec $(CH_3CO)_2O$ donne le 2.3-di-*p*-tolylbutadiène qui, traité par SO_4H_2, est transformé en la *sulfone du 2.3-di-p-tolylbutadiène* F. 178°-179° avec décomposition. La même sulfone prend naissance par hydrogénation partielle de la sulfone incolore du di-*p*-tolyl-2.3-thiophène.

(Français.)

Déshydratation du phényl-1-éthyl-2-propényl-2-glycol et déshalogénation argentique de son iodhydrine. Transposition semihydrobenzoïnique; DEUX Y. (*C. R.*, 1941, **212**, 916-918). — Le phényl-1-éthyl-2-propényl-3-diol-1.2, F. 103°, *p*-dinitrobenzoate F. 148°, a été obtenu en chauffant l'époxyde correspondant avec six fois son poids d'eau acidulée. Sa déshydratation par distillation dans le vide ou par chauffage avec SO_4H_2 au 1/5 a donné le *phénylpropénylaldéhyde*, Eb_{16} : 120°, $n_D^{16} = 1{,}568$, *semicarbazone* F. 125°, *oxime* F. 93°. L'hydrogénation de cet aldéhyde par Ni-Raney a conduit à l'aldéhyde saturé correspondant, *semicarbazone* F. 183°, que l'oxydation argentique a transformé en *acide phényléthylpropylacétique*, F. 125°-127°, *anilide* F. 98°. Il y a donc eu, dans la déshydratation du glycol, transposition semihydrobenzoïnique. Par action de I en présence d'oxyde jaune de Hg, le phényléthylpentadiène-1.3, Eb_{14} : 128°-130°, $n_D^{15} = 1{,}579$, fixe IOH en donnant les deux iodhydrines du glycol ci-dessus, soit C_6H_5–CHOH–CHI(C_2H_5)CH = CH–CH_3 et C_6H_5–CHI–C(OH)(C_2H_5)–CH = CH–CH_3. A la déshalogénation argentique, ces deux iodhydrines se comportent différemment : la première donne par transposition semihydrobenzoïnique avec migration du phényle le phényléthylpropénylacétaldéhyde, tandis que la seconde donne par transposition semipinacolique avec migration du propényle la phényl-4-heptène-2-one-5.

Déshydratation de l'α-phényl-β.β-méthylpropénylglycol; déshalogénation de son iodhydrine et isomérisation de l'époxyde correspondant; DEUX Y. (*C. R.*, 1931, **213**, 209-211). — Les recherches antérieures ont conduit à la conclusion que les capacités affinitaires de C_6H_5 sont supérieures aux capacités associées soit du méthyle et du vinyle, soit de l'éthyle et du vinyle, et sont sensiblement égales ou légèrement inférieures aux capacités affinitaires associées de l'éthyle et du propényle. La suite des réactions décrites dans la Note montre enfin que les capacités affinitaires de C_6H_5 sont inférieures aux capacités affinitaires associées du méthyle et du propényle. 1° La déshydratation du phényl-1 méthyl-2 pentène-3 diol-1.2 ou α-phényl-β.β-méthylpropénylglycol (F. 125°-126°) par SO_4H_2 à 30 0/0 donne selon la réaction (I) le phénylméthylpropénylacétaldéhyde (Eb_{14} :120°, semicarbazone F. 135°-136°), hydrogénable en présence de Ni-Raney en phénylméthylpropylacétaldéhyde (Eb_{14} : 101°-102°, semicarbazone F. 190°), donnant par oxydation argentique l'acide correspondant (F. 116°-117°). 2° Le phényl-1 méthyl-2 pentadiène-1.3 (Eb_{14} : 112°-113°) traité par la chlorurée en solution acétique donne une chlorhydrine (*p*-nitrobenzoate F. 94°-95°), non distillable sans décomposition, mais qui conduit par action directe de HOK sur la solution éthérée au phényl-1 méthyl-2 époxy-1.2 pentène-3 (Eb_{14} : 117°-118°, n_D = 1,560), dont l'hydrogénation catalytique fournit l'alcool C_6H_5 CHOH-CH(CH_3)C_2H_5 (*p*-nitrobenzoate F. 65°). Cet époxyde s'isomérise selon la réaction (II) soit par pyrocatalyse sous vide



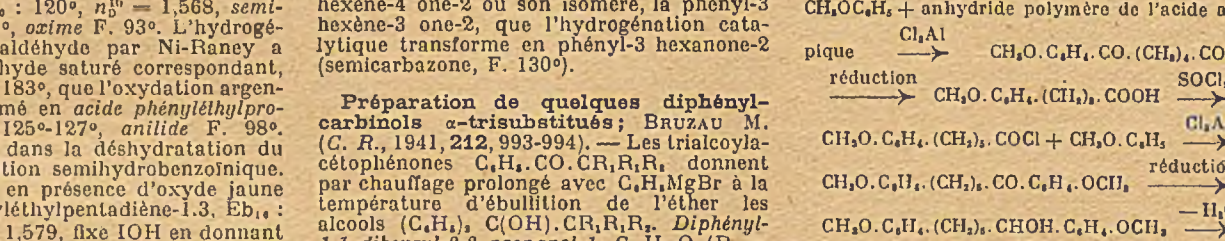
à 250°-300° sur la terre d'infusoires, soit à froid par l'éthérate de Br_2Mg en donnant, par transposition hydrobenzoïnique avec migration du phényle, le même phénylméthylpropénylacétaldéhyde. 3° L'action de I et HgO sur une solution éthéro-aqueuse de phényl-1 méthyl-2 pentadiène-1.3 donne une iodhydrine dont la déshalogénation argentique s'effectue selon la réaction (III) et conduit par transposition semipinacolique avec migration du propényle à la phényl-3 hexène-4 one-2 ou son isomère, la phényl-3 hexène-3 one-2, que l'hydrogénation catalytique transforme en phényl-3 hexanone-2 (semicarbazone, F. 130°).

Préparation de quelques diphénylcarbinols α-trisubstitués; BRUZAU M. (*C. R.*, 1941, **212**, 993-994). — Les trialcoylacétophénones C_6H_5.CO.$CR_1R_2R_3$ donnent par chauffage prolongé avec C_6H_5MgBr à la température d'ébullition de l'éther les alcools (C_6H_5)$_2$ C(OH).$CR_1R_2R_3$. *Diphényl-1.1 dibenzyl-2.2 propanol-1*, $C_{31}H_{32}O$ (R_1 = C_6H_5.CH_2, R_2 = CH_3), prismes, F. 156°-157°. *Diphényl-1.1 éthyl-2 benzyl-2 butanol-1*, $C_{32}H_{34}O$ (R_1 = C_6H_5, R_2 = C_6H_5.CH_2), F. 136°-137°. *Diphényl-1.1 diméthyl-2.2 hexanol-1*, $C_{26}H_{34}O$ (R_1 = CH_3) R_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CH_3), liquide, Eb_{14} :208°-210°. *Diphényl-1.1 diéthyl-2.2 méthyl-4 pentanol-1*, $C_{32}H_{34}O$ (R_1 = C_6H_5, R_2 = (CH_3)$_2$ CH-CH_2), liquide, Eb_4 : 168°-170°, obtenu à partir de la *diéthylisobutylacétophénone*, liquide Eb_{14} : 155°, inconnue jusqu'ici et préparée par action du bromure d'isobutyle sur la diéthylacétophénone sodée par NH_2Na.

Application à la série cyclique de la méthode de réduction d'un mélange de deux cétones; WIEMANN J. (*C. R.*, 1941, **212**, 1032-1033). — La méthode de préparation de glycols mixtes (*Ibid.*, 1941, **212**, 764) par réduction de mélange de deux cétones a permis de préparer des pinacols cycliques connus et inconnus. Cyclohexanone + acétone → *isopropyl* (1)-*cyclohexanol* (1) $C_9H_{18}O_2$, F. 83°, Eb_{11} : 115°. Cyclopentanone + acétone → *isopropylol* (1)-*cyclopentanol*, $C_8H_{16}O_2$, F. 65°, Eb_{11} : 110°. Méthyléthylcétone + cyclohexanone → *glycol* $C_{10}H_{20}O_2$ ou C_6H_{11}-C(OH)-C(CH)(CH_3)C_2H_5, F. 56°, Eb. : 130°, restant facilement en surfusion avec les constantes $d_4^5 = 1{,}014$, $n_D^5 = 1{,}492$ Camphre + acétone → *pinacol* $C_{13}H_{24}O_2$ ou $C_{10}H_{16}$(OH).C(OH)(CH_3)$_2$, Eb_{16} : 156°, $d_4^0 = 1{,}0477$, $n_D^0 = 1{,}507$. Camphre + diéthylcétone → *pinacol* $C_{13}H_{24}O_2$ ou $C_{10}H_{16}$(OH).C(OH)(C_2H_5)$_2$, F. 14°-17°, Eb_{16} : 163°, $d_4^{19} = 1{,}023$, $n_D^{19} = 1{,}5012$.

Déshydratation sulfurique du distyrylglycol symétrique. Formation du phényl-1 styryl-3 butane-2-al, par transposition hybrobenzoïnique suivie du déplacement d'une double liaison; DEUX Y. (*C. R.*, 1942, **214**, 269-271). — Le distyrylglycol ou hydrocinnamoïne (C_6H_5–CH = CH–CHOH)$_2$ (F. 158°, *p*-dinitrobenzoate F. 186°), obtenu par réduction duplicatrice de l'aldéhyde cinnamique par le couple Zn-Cu en milieu hydroalcoolique, chauffé avec SO_4H_2 dilué, se déshydrate en *phényl-1 styryl-3 butène-2 al* C_6H_5–CH = CH–C(CHO) = CH–CH_2–C_6H_5 (Eb_4 : 158°-160°, n_D^{19} = 1,510, *semicarbazide* F. 210°-211°, *oxime* F. 135°-136°). Cet aldéhyde a été identifié par l'oxydation permanganique qui fournit l'acide benzoïque (amide F. 128° et l'acide phénylacétique F. 158°), et l'hydrogénation catalytique qui fournit le diphényléthylacétaldéhyde (semicarbazone F. 155°-156°, oxime F. 98°-99°) dont l'oxydation argentique conduit à l'acide diphényléthylmalonique (Eb_4 : 210°-212°, n_D^{20} = 1,548, amide F. 165°, anilide F. 150°). La déshydratation du distyrylglycol s'effectue donc par transposition hydrobenzoïnique en distyrylacétalhyde [C_6H_5–CH(CHO) = CH]$_2$CH qui s'isomérise ensuite en l'aldéhyde ramifié décrit ci-dessus.

Synthèse du *di-p*-méthoxyphényl-1.6-hexène-1; VAN DER ZANDEN J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 291-302). — Après quelques efforts infructueux, la synthèse du di-*p*-méthoxyphényl-1.6-hexène-1 a été réalisée suivant le procédé suivant :

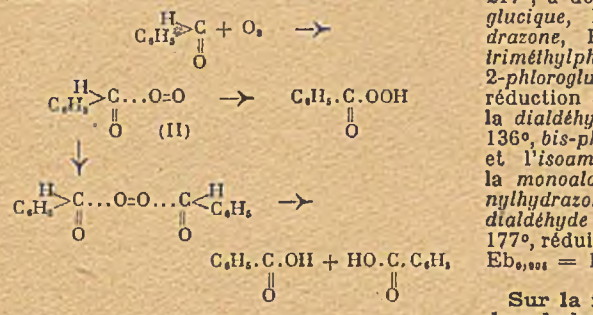


Le produit de la synthèse est identique au dimère du méthylchavicol, F. 93°. Au cours de cette synthèse, les nouveaux composés suivants ont été préparés : *chlorure de δ-p-méthoxyphényl-n-valéryle* $Eb_{13,5}$ = 173°-173°,5. *Alcool p-méthoxycinnamique* (réduction de l'aldéhyde *p*-méthoxycinnamique par H_2 en présence d'un mélange de C_6H_5OH, d'oxyde de Pt, de Cl_3Fe et d'acétate de Zn), F. 79°-79°,5. *Ester éthylique de l'acide δ-p-méthoxyphényl-n-valérique* Eb_{11} = 178°-179°. *Alcool-δ-p-méthoxy-phényl-n-amylique* (réduction de l'ester précédent par Na dans C_6H_6 anhydre en présence d'alcool butylique absolu) Eb. = 144°-145°, F. 10°,5-11°,5. *Di-δ-p-méthoxyphényl-1.2-n-butylglycol*, F. 135°-135°,5. *Oxime de l'aldéhyde-δ-p-méthoxyphényl-n-valérique*, F. 88°. *Bromure-1-δ-p-méthoxyphényl-n-amylique* Eb. = 136°,5-137°,5. *Di-p-méthoxyphényl-1.10-décane*, F. 69°,5-70°. *ω-p-méthoxyphényl-n-amyl-p-méthoxy phénylcétone*, F. 84°. *ω-p-méthoxyphényl-n-amyl-p-méthoxyphénylméthanol*, F. 73°-75°.

(Français.)

Sur l'autoxydation du benzaldéhyde en présence de dibiphénylène-éthylène; WITTIG G. et LANGE W. (*Ann.*, 1938, **536**, 266-284). — Malgré plusieurs théories déjà énoncées, l'explication de cette autoxydation reste incomplète. La théorie de Willstäter (*Ber. disch. chem. ges.*, 1931, **64**, 2844) suivant laquelle l'autoxydation des aldéhydes serait une réaction en chaîne expliquerait les observations de Moureu et Dufraisse (*C. R. Acad. Sc.*, 1922, **174**, 258) sur l'action inhibitrice de certains composés Les auteurs ont constaté que le retard à l'autoxydation des aldéhydes et l'oxydation des inhibiteurs ont une dépendance mutuelle, ce sont des réactions chimiquement liées. L'inhibiteur étudié est le dibiphénylène-éthylène (I) préparé d'après Thiele et Wanscheidt (*Ann.*, 1910, **376**, 278), il est stable dans les solvants non polaires (CCl_4) : solution orange, mais il s'oxyde lentement en fluorénone dans les solvants polaires (alcool, éther,

dioxane) : solution jaune. Cette oxydation est très rapide en présence de benzaldéhyde. On a constaté que l'acide perbenzoïque, intermédiairement formé dans l'autoxydation du benzaldéhyde, ne prend aucune part à l'oxydation simultanée du composé (I) en fluorénone. Les auteurs ont vérifié que le radical OH qui, d'après Willstätter se formerait intermédiairement dans l'autoxydation du benzaldéhyde et qui pourrait être le support de la réaction en chaîne, n'intervient pas dans la transformation du dibiphénylène-éthylène en fluorénone : il n'y a aucune trace de fluorène-pinacone, même intermédiairement formé, dans les produits d'oxydation. Mais il se pourrait que d'après la théorie de Wittig et Kröhne (*Ann.*, 1937, 529, 153) une mol. d'O_2 se fixe à une mol. d'aldéhyde activée pour donner un peroxyde (II) qui se transformerait en une forme stable : soit en acide perbenzoïque, soit en réagissant avec une 2e mol. d'aldéhyde pour donner 2 mol. d'acide benzoïque; d'après le schéma :



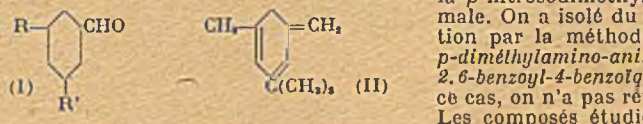
L'énergie libérée activerait une nouvelle mol. d'aldéhyde, le processus d'autoxydation serait ainsi une réaction en chaîne. Si le peroxyde II se trouve en présence d'une mol. d'inhibiteur au lieu d'une mol. de benzaldéhyde, il oxydera l'inhibiteur, mais l'énergie libérée n'étant pas assez grande pour activer une autre mol. d'aldéhyde, l'oxydation de l'inhibiteur s'effectuera entièrement retardant ainsi celle de l'aldéhyde. Enfin, l'étude de l'absorption d'oxygène par l'inhibiteur dans le dioxane montre que celui-ci joue le rôle d'« accepteur » et celui d'autoxydant dans 2 réactions voisines et indépendantes.

Sur la préparation d'aldéhydes ω-phényl- et ω-furylpolyéniques ; SCHMITT J. (*Ann.*, 1941, 547, 270-284). — La condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'aldéhyde crotonique, par la pipéridine dans l'acide acétique, fournit du *phényl-7-heptatriénal*, F. 116°, et du *phényl-11-undécapentaenal*, F. 183°. Le phénylpentadiénal, Eb_1 = 133°-134° et l'aldéhyde crotonique donnent le *phényl-9-nonatétraénal*, F. 144°, et le *phényl-13-tridécahexaénal*, F. 213°, se sublimant à 200°-210° sous 0,1 mm; le phénylundécapentaénal et l'aldéhyde crotonique donnent le *phényl-15-pentadécaheptaénal*, F. 232°. La furylacroléine et l'aldéhyde crotonique fournissent du *furyl-7-heptatriénal*, F. 111°, et du *furyl-11-undécapentaénal*, F. 194°; ce dernier est condensé à son tour avec l'aldéhyde crotonique en *furyl-15-pentadécaheptaénal*, F. 230° (déc.). Le furyl-5-pentadiénal et l'aldéhyde crotonique donnent le *furyl-9-nonatétraénal*, F. 155°, et le *furyl-13-tridécahexaenal*, F. 218°.

La préparation de termes élevés d'aldéhydes polyéniques aliphatiques ; SCHMITT J. et OBERMEIT A. (*Ann.*, 1941, 547, 285-292). — L'aldéhyde crotonique peut se condenser sur elle-même, sous l'influence de l'acétate de pipéridine dans l'alcool à 70 0/0, pour donner le *dodécapentaénal*, F. 165°. La condensation de l'aldéhyde crotonique avec l'aldéhyde sorbique fournit le *tétradécahexaénal* CH_3-CH = CH-CH = CH-CH = CH-CH = CH-CH = CH-CHO, F. 192°, se sublimant à 180°-190° sous 0,1 mm; celui-ci est condensé avec l'acide malonique par la pyridine, en un diacide qui est décarboxylé en *acide hexadécaheptaénique*, déc. à 200°, qui a été hydrogéné en acide palmitique. Le dodécapentaénal a été condensé avec l'aldéhyde crotonique en *hexadécaheptaénal*, F. 216°-217°.

Dialdéhydes de la phloroglucine et de ses homologues ; GRUBER W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 29-33). — La phloroglucine a été transformée, par synthèse cyanhydrique, en *dialdéhyde phloroglucique* $CH(OH)^{(1.3.5)}(CHO_2)^{(2.6)}$, F. 221°-224° (déc.), réduite par Zn amalgamé + acide acétique en *diméthyl-2.6-phloroglucine*, F. 160°-161°. La *méthyl-2-phloroglucine*, F. 215°-217°, a donné la *dialdéhyde méthyl-2-phloroglucique*, F. 225°-227° (déc.), *bisphénylhydrazone*, F. 230°-232° (déc.), réduite en *triméthylphloroglucine*, F. 187°-189°. L'*éthyl-2-phloroglucine*, F. 176°-178°, obtenue par réduction de la phloracétophénone a fourni la *dialdéhyde éthyl-2-phloroglucique*, F. 135°-136°, *bis-phénylhydrazone*, F. 230°-232° (déc.); et l'*isoamyl-2-phloroglucine*, F. 124°-126°, la *monoaldéhyde isoamylphloroglucique*, *phénylhydrazone*, F. 204°-206° (déc.), et la *dialdéhyde isoamylphloroglucique*, F. 176°-177°, réduite en *isoamyldiméthylphloroglucine*, $Eb_{0,001}$ = 130°-140°.

Sur la formation d'aldéhydes phénols dans le durcissement des alcools phénols ; HULTZSCH K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 106-114). — On a mis en évidence la formation d'aldéhydes phénols du type (I), dans l'action de la chaleur sur le dimère de la méthyl-3-*tert.* butyl-5-quinone-méthyde-2 (II), et sur le polymère de la méthyl-3-



cyclohexyl-5-quinone-méthide-2; il se forme aussi un produit aldéhydique par l'action de la chaleur sur le trimère de la diméthyl-3.5-quinone-méthide-2, mais ce produit n'a pu être complètement caractérisé, son oxime n'ayant pu être purifiée. Le *diacétate de l'oxyde de di-(oxy-2-méthyl-3-tert. butyl-5-benzyle*, $Eb_{1,5}$ = 230°, F. 143°, n'est pas résinifié à 250°. L'alcool dichloro-3.5-oxy-2-benzylique, chauffé à 170°-205°, donne 5 0/0 d'un polymère du *dichloro-3.5-quinone-méthide-2*, $C_7H_4OCl_2 + C_7H_6$, F. 276°, qui paraît être un mélange de di- et de trimère.

Étude sur l'hydrogénation catalytique de la vanilline. Sur un vanillyl-créosol ; PEAU A. St. (+) (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 550-554). — La vanilline hydrogénée en présence de charbon palladié et de CH_3CO_2H à la température ordinaire donne à côté d'un créosol un produit de condensation, F. 108°,5-109° : le méthyl-2 dihydroxy-4'.5 diméthoxy-3'.4 diphénylméthane (ester diméthylique, F. 75°-76°). L'oxydation à CrO_3 ou SeO_2 de l'ester diméthylique conduit à une cétone, la méthyl-2 dihydroxy-4'.5 diméthoxy-3'.4 benzophénone, F. 125°-126° dont la synthèse a été réalisée par réaction du chlorure de l'acide méthyl-6 vératrique avec le vératrol. (Français.)

Sur l'o-o'-dinitro-désoxybenzoïne ; RUGGLI P. et DINGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 908-911). — Le produit obtenu dans l'oxydation de l'acide *o*-nitrophénylpyruvique par le chlorure de chaux est l'*oo'*-dinitro-désoxybenzoïne, F. 166°. La réduction de ce composé en présence de Ni de Raney donne de l'(*o*-aminophényl)-2-indole, F. 153° et de l'*oo'*-diamino-diphényléthane, F. 67°. (Allemand.)

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique. II. Dérivés de la benzophénone et du benzile ; CHARDONNENS L. et VENETZ J. (*Helv. Chem. Acta*, 1939, 22, 822-836). — En condensant la méthyl-4-nitro-3-benzophénone avec l'aldéhyde *p*-diméthylamino-benzoïque en présence de pipéridine comme catalyseur, on obtient la *nitro-3-(p-diméthylamino-styryl)-4-benzophénone*, belles aiguilles rouges, F. 180°. En la condensant de la même façon avec l'aldéhyde anisique, il se forme la *nitro-3-(p-méthoxy-styryl)-4-benzophénone*, longues aiguilles jaunes, F. 156°. Les méthyl-4-dinitro-3.3'-benzophénone, méthyl-4-dinitro-3.5-benzophénone et méthyl-4-trinitro-3.5.3'-benzophénone se condensent facilement avec l'aldéhyde benzoïque en présence de pipéridine en donnant respectivement la *dinitro-3.3'-styryl-4-benzophénone*, F. 155°-156°, la *dinitro-3.5-styryl-4-benzophénone*, F. 129°,5-130°,5 et la *trinitro-3.5.3'-styryl-4-benzophénone*. F. 164°,5 En condensant la méthyl-4-dinitro-3.3'-benzophénone avec la *p*-nitroso-diméthylaniline en solution alcoolique bouillante en présence de CO_3Na_2, on obtient 2 produits principaux de réaction : une azométhine : le *p-diméthylaminoanile de l'aldéhyde nitro-2-(nitro-3-benzoyl)-4-benzoïque*, F. 147°-148° et une nitrone : le *N-éther-p-diméthylaminophénylique de la nitro-2-(nitro-3-benzoyl)-4-benzaldoxime*, F. 234°. Dans la condensation de la méthyl-4-nitro-3-benzophénone avec la *p*-nitroso-diméthylaniline, il se forme une très petite quantité de nitrone : le *N-éther-p-diméthylamino-phénylique de la nitro-2-benzoyl-4-benzaldoxime*, F. 217°. La méthyl-4-dinitro-3.5-benzophénone se condense avec la *p*-nitrosodiméthylaniline de manière normale. On a isolé du produit brut de la réaction par la méthode chromatographique le *p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde dinitro-2.6-benzoyl-4-benzoïque*, F. 157°-158°. Dans ce cas, on n'a pas réussi à isoler une nitrone. Les composés étudiés jusqu'ici contiennent tous un groupe benzoyle substitué ou non substitué en para et un groupe nitro en ortho par rapport au groupement CH_3. Les auteurs ont recherché si après échange de place des substituants, l'aptitude réactionnelle du groupement CH_3 subsiste encore et dans quelle mesure. Ils ont fait la synthèse de la *méthyl-2-nitro-5-benzophénone*, F. 79° en condensant le chlorure de l'acide méthyl-2-nitro-5-benzoïque avec C_6H_6 en présence de Cl_3Al. Ce composé ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque et avec la *p*-nitroso-diméthylaniline, il donne seulement une nitrone : le *N-éther-p-diméthylamino-phénylique de la nitro-4-benzoyl-2-benzaldoxime*, F. 240°. La *méthyl-2-dinitro-3.5-benzophénone* F. 88° a été obtenue en condensant le chlorure de l'acide méthyl-2-dinitro-3.5-benzoïque avec C_6H_6. Ce composé se condense avec C_6H_5CHO en donnant la *dinitro-3.5-styryl-2-benzophénone*, F. 119°-120°, et réagit avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en donnant le *p-diméthylamino-anile de l'aldéhyde dinitro-2.4-benzoyl-6-benzoïque*, F. 190°-192°. La diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-benzophénone se condense avec C_6H_5CHO en donnant la *dinitro-3.3'-distyryl-4.4'-benzophénone*, F. 202°-203°. Avec la *p*-nitroso-diméthylaniline, elle donne le *bis-(p-diméthylamino-anile) du dialdéhyde dinitro-3.3'-diformyl-4.4'-benzophénone* F. 200°-201°. Le diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-benzile se condense avec 2 molécules de C_6H_5CHO en donnant le *dinitro-3.3'-distyryl-4.4'-benzile*, F. 196°-197° et 224°; ce dernier

composé donne avec l'*o*-phénylène-diamine la *bis*-(*nitro-3-styryl-4-phényl*)-*2.3-quinoxaline* F. 207°-208°. Le diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-benzile réagit avec l'*o*-phénylène-diamine en donnant la *bis*-(*méthyl-4-nitro-3-phényl*)-*2.3-quinoxaline*, F. 179°-180°.

(Français.)

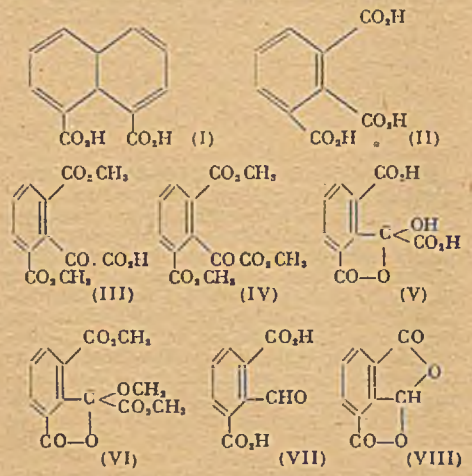
Sur les di- et triacétylbenzène et le *p*-phénylènediglyoxal; Ruggli P. et Gassenmeier E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 496-511). — Nouvelle synthèse du *m*-diacétylbenzène, par action de Na-ester acétylacétique sur le chlorure d'isophtaloyle, puis de NH_3 en solution C_2H_4OH et chauffage avec SO_4H_2. Préparation de produits de condensation du *m*-diacétylbenzène avec les aldéhydes : benzaldéhyde, F. 142°; anisaldéhyde : jaune, F. 135°; aldéhyde salicylique : rouge foncé, déc. > 150°, vanillène : brun rouge déc. > 200°. Obtention de dérivés du *p*-diacétylbenzène : des dérivés mono et di-isonitroso, aiguilles jaunes, F. 142°, cristaux bruns, déc. 165°; du dérivé dibromé, F. 173° par action de Br_2; du dérivé diodé, F. 135° par action de IK sur le précédent; de divers dérivés chlorés par action plus ou moins prolongée de Cl sur une solution dans $CHCl_3$ avec exposition à la lumière artificielle : dichloré, F. 153°; trichloré, F. 147°; tétrachloré, F. 143°; pentachloré, F. 136°; hexachloré, F. 120°-121°. I_2 se substitue à Cl dans le dérivé dichloré. Le dérivé diiodé est transformé par l'aniline en dérivé dianiliné, déc. 200°. Le dérivé tétrachloré chauffé dans une solution alcoolique de CH_3CO_2K donne le dihydrate du *p*-phénylène diglyoxal, cristaux jaunes, F. 110°-111°, ce composé s'obtient avec un meilleur rendement par action de SeO_2 sur le *p*-diacétylbenzène dans le dioxane (diphénylhydrazone brun rouge, déc. 210°; disemicarbazone rouge clair, F. 246°; dianil, F. 155°; dérivé de la diquinoxaline, F. 262° avec *o*-phénylènediamine). L'hydrogénation catalytique du *p*-phénylènediglyoxal conduit au téréphtaloyldicarbinol, substance vitreuse dont les fonctions alcools et cétones ont été nettement caractérisées. Le nitro-2-*p*-phénylènediglyoxal ne se prépare pas directement, on l'obtient par l'action de SeO_2 sur le nitro-*p*-diacétylbenzène, cristaux orictueux, F. 46°, fournit par nitration (dans d'autres conditions on arrive à de petites quantités de dinitro-2.6 diacétyl-1.4 benzène, F. 160°-163°). Le nitro-2-*p*-phénylènediglyoxal est une huile, on en a préparé une diphénylhydrazone, déc. 100°, une disemicarbazone, F. 251° (déc.) et un dérivé de la quinoxaline, par réduction catalytique il donne naissance à un dérivé aminé dont on prépare une trisemicarbazone, déc. 280° et une triphénylhydrazone qui conduit, par action de l'anhydride acétique, à la 6-glyoxalylindolone. Le *p*-diacétylbenzène est condensé avec l'isatine en acide *p*-phénylènedicinchoninique (sels de Na et de NH_4 bien cristallisés). Préparation d'un tribromodérivé du tétracetyl-1.3.5-benzène, F. 111°, d'un nonahydrate du triglyoxalyl-1.3.5-benzène par action de SeO_2 en dioxane sur le triacétylbenzène, vitreux, F. 117°-118° (trianil, déc. 340°, triphénylhydrazone, déc. 90°; trisemicarbazone, déc. 300°-303°, dérivé de la quinoxaline, F. 302°-303°.

(Allemand.)

L'électrosynthèse de Kolbe avec les acides aromatiques : acide benzoïque, acide phénylacétique, acide phénylpropionique, acide phénoxyacétique; Fichter Fr. et Stenzl H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 970-978). — Grâce à l'emploi de la pyridine comme solvant, les auteurs sont arrivés à réaliser l'électrosynthèse de Kolbe avec différents acides aromatiques. Les enduits insolubles qui, dans beaucoup de cas, se forment à l'anode par l'électrolyse de solutions aqueuses ou de solutions dans CH_3OH sont solubles dans la pyridine. La difficulté de la réalisation de la synthèse de Kolbe avec les acides aromatiques dépend de la sensibilité du noyau benzénique à l'oxygène anodique. L'emploi de la pyridine comme solvant empêche le dégagement de O_2 à l'anode. Ce dégagement est aussi empêché lorsqu'on emploie un mélange de CH_3OH et de pyridine. Cette nouvelle méthode d'électrolyse a réussi jusqu'à présent avec les acides hydrocinnamique, phénylacétique et phénoxyacétique et avec un rendement très faible avec l'acide benzoïque. Dans le cas de ce dernier acide, il se forme à côté du biphényle de la phényl-4-pyridine et l'acide phényl-4-benzoïque. Ces deux substances peuvent être obtenues aussi par la décomposition thermique du dibenzoyl-peroxyde dans la pyridine. On peut en conclure que dans l'électrolyse, il se forme à l'anode du dibenzoyl-peroxyde comme produit intermédiaire. Pour les autres acides aromatiques étudiés où les rendements en hydrocarbures synthétiques sont beaucoup plus élevés, la présence de tels produits secondaires est mal démontrée.

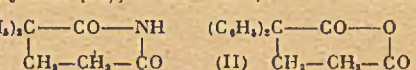
(Allemand.)

Sur la constitution de l'acide phénylglyoxyldicarbonique de Graebe; Buu-Hoï et Cagniant P. (*C. R.*, 1941, **212**, 908-911). — L'oxydation de l'acide naphtalique (I) par MnO_4K donne un triacide $C_{10}H_4O_7$, F. 248°-250° (déc.), auquel Graebe et Bossel (*Ann.*, 1896, **290**, 206) avaient attribué la constitution d'un acide phénylglyoxyl-0.0'-dicarnonique (II) et dont ils préparèrent le diester (III), F. 154°-156° et le triester (IV), F. 168°. Mais l'étude des spectres d'absorption de l'acide montre que ce composé présente le phénomène de tautomérie cétolactolique. Ses solutions dans l'alcool et l'éther contiennent la forme oxylactone (V) alors que les solutions alcalines contiennent vraisemblablement la forme cétonique (II). L'estérification ne donne ni (III) ni (IV)



mais un produit (cristaux incolores devenant roses par exposition à la lumière) F. 146°, déjà signalé par d'autres auteurs et auquel on attribue la structure oxyphtalidique (VI). Les produits de dégradation de (II) sont un mélange d'acide hémimellitique, d'acide carboxy-2-phtalaldéhydique (VII) et d'une substance $C_4H_4O_4$ à laquelle Graebe et Bossel ont attribué la constitution d'une dilactone (VIII), constitution rejetée par les auteurs parce que d'une part la substance ne redonne pas (VII) par dissolution dans un alcali et acidification, et que d'autre part son spectre d'absorption est totalement différent et révèle un effet bathochrome considérable dû à la salification de (VII).

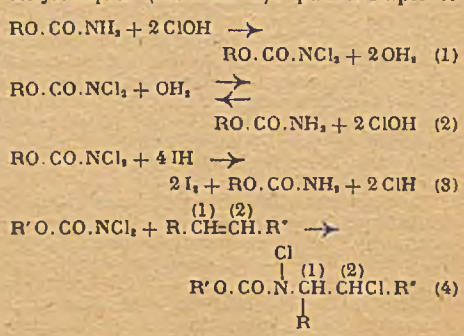
Sur l'acide α.α-diphénylglutarique; Salmon-Legagneur F. (*C. R.*, 1941, **213**, 182-184). — La condensation du dérivé sodé du nitrile diphénylacétique $(C_6H_5)_2C(CN)$-Na avec le β-bromopropionate d'éthyle $BrCH_2$-CH_2-$CO_2C_2H_5$ donne avec un rendement de 60-65 0/0 le nitrile-ester $(C_6H_5)_2C(CN)$-$(CH_2)_2$-$CO_2C_2H_5$, saponifiable en l'acide nitrile correspondant $(C_6H_5)_2C(CN)$-$(CH_2)_2$-CO_2H, F. 156°-157°. La solution de ce dernier dans SO_4H_2 à 80 0/0 est précipitée par l'eau en α.α-diphénylglutarimide (I), F. 158°-159°, qui se transforme par action de HONa diluée en acide-amide $(C_6H_5)_2C(CONH_2)$-$(CH_2)_2$-CO_2H, F. 142°-144°. Ce dernier est lui-même transformé par ébullition prolongée avec HONa concentrée en acide α.α-diphénylglutarique $(C_6H_5)_2C(CO_2H)$-$(CH_2)_2$-CO_2H, petites aiguilles, F. 183°, stable à chaud et sans tendance à la déshydratation. L'action de CH_3COCl donne l'anhydride (II); F. 138°-139°, l'estérification



directe les esters $(C_6H_5)_2C(CO_2H)$-$CH_2)_2$-CO R, méthylique F. 108°, éthylique F. 120-121°. Les esters neutres $(C_6H_5)_2C(CO_2R)$-$(CH_2)_2$-CO_2R, méthylique F. 64°-65°, s'obtiennent par action des sulfates de dialcoyle sur les sels de Na du diacide ou des esters-acides, et donnent par saponification alcaline les esters $(C_6H_5)_2C(CO_2R)$-$(CH_2)_2$-CO_2H, méthylique F. 129°, éthylique F. 107°.

Nouvelle méthode générale de préparation des esters d'acides aromatiques par dégradation des méthylarylcétones; Darzens G. et Mentzer C. (*C. R.*, 1942, **214**, 113-115). — Les méthylarylcétones, faciles à préparer par condensation de CH_3COCl sur les carbures aromatiques en présence de Cl_3Al, donnent des dérivés isonitrosés qui se décomposent facilement, après méthylation et à température ordinaire en CNH et ester d'acide aromatique, selon la suite de transformations : $ArH \rightarrow Ar\text{-}CO\text{-}CH_3 \rightarrow Ar\text{-}CO\text{-}CH{=}N\text{-}OH \rightarrow Ar\text{-}CO\text{-}CH{=}N\text{-}OR \rightarrow CNH + Ar\text{-}COOR$. L'acétophénone donne le benzoate de méthyle avec un rendement de 90 0/0, la β-méthylnaphtylcétone (cétone D de la parfumerie) donne l'ester β-naphtoïque, difficile à obtenir par une autre voie.

Sur les N-dichlorocarbamates; Bougault J. et Chabrier P. (*C. R.*, 1941, **213**, 310-313). — Les dérivés N-dichlorés $RO.CO.NCl_2$ des éthers de l'acide carbamique $RO.CO.NH_2$ se préparent quantitativement en faisant réagir une solution concentrée de ClONa sur une solution de l'éther carbamique acidulée par SO_4H_2 ou CH_3CO_2H. (réaction 1) : le N-dichlorocarbamate précipite. Ces sels possèdent les propriétés de ClOH résultant de leur hydrolyse (réaction 2). Ils peuvent être titrés par IK en milieu acide (réaction 3). Ils donnent des réactions d'addition avec les composés éthyléniques (réaction 4) : par exemple le



$C_9H_9O.CO.NCl_2 + CH_2{=}CH.C_6H_5 \longrightarrow$
$C_9H_9O.CO.NCl.CH_2.CHCl.C_6H_5$ (5)

$C_9H_9O.CO.NCl.CH_2.CHCl.C_6H_5 \xrightarrow{+H_2}$
$C_9H_9O.CO.NH.CH_2.CHCl.C_6H_5 + ClH$ (6)

$C_9H_9O.CO.NH.CH_2.CHCl.C_6H_5 \xrightarrow{+OH_2}$
$C_9H_9O.CO.NH.CH_2.CHOH.C_6H_5 + ClH$ (7)

$C_9H_9O.CO.NH.CH_2.CHCl.C_6H_5 \xrightarrow{+H_2}$
$C_9H_9O.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5 + ClH$ (8)

N-di-chlorocarbamate d'éthyle, F. 38°, réagit vivement sur le styrolène pour donner le N-chlorophényl-2 chloro-2 éthylcarbamate d'éthyle (réaction 5), liquide réductible par SO_3HNa en phényl-2 chloro-2 éthylcarbamate d'éthyle (réaction 6), F. 50°, dont la saponification conduit au phényl-2 hydroxy-2 éthylcarbamate d'éthyle (réaction 7), F. 85°, et la réduction par Zn en milieu ammoniacal au phényléthylcarbamate d'éthyle (réaction 8), hydrolysable par les acides forts à 140° en phényléthylamine. Des composés d'addition analogues ont été préparés à partir de l'anéthol et de l'isosafrol : N-chloro(*m*-méthoxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle :
$C_9H_9O.CO{-}NCl{-}CH(CH_3).CHCl{-}C_6H_4OCH_3$, F. 76°; N-chloro (méthylène dioxy-phényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle :

$C_9H_9O.CO.NCl.CH(CH_3).CHCl.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$,

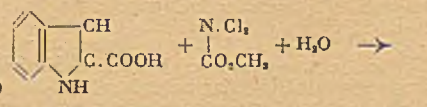
liquide; (méthylène dioxy-phényl-2 chloro-2 méthyl-1) éthylcarbamate d'éthyle :

$C_9H_9O.CO.NH.CH(CH_3)CHCl.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2$

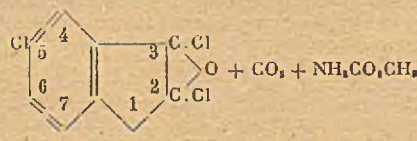
F. 114°.

Sur les N-dichlorocarbamates : réactions de chloration; Bougault J. et Chabrier P. (*C. R.*, 1941, **213**, 400-402). — La chloration des composés organiques au moyen des N-dichlorocarbamates peut s'effectuer sans emploi de milieu réactionnel intermédiaire, les N-dichlorocarbamates étant miscibles avec la plupart des composés, soit en milieu non aqueux (acide acétique, C_6H_6, $CHCl_3$) soit en milieu aqueux neutre, alcalin ou acide. La chloration se fait au carbone ou à l'azote. 1° Au carbone : Phénol en milieu acétique → trichlorophénol-2.4.6. Sulfure d'éthyle β.β'-dichloré en milieu benzénique → sulfure d'éthyle tétrachloré, $C_4H_4Cl_4S$, Eb_{15} : 115°, se décomposant en ClH et sulfure de chlorovinyl-dichloréthyle. Carbazol en milieu acétique → tétrachlorocarbazol, $C_{12}H_5NCl_4$, F. 212°. 2° A l'azote : Phénylacétamide en solution aqueuse neutre → N-chlorophénylacétamide, C_8H_8ONCl, F. 120°. Dioxo-3.5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 en solution alcaline → dérivés dichlorés-2.4 : benzyl-6, $C_{10}H_7O_2N_3Cl_2$, F. 119°, phényléthyl-6, $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$, F. 130°. Dioxo-3.5-dibenzyl-4,6 triazine-1.2.4 → dérivé chloré-2 $C_{17}H_{14}O_2N_3Cl$, F. 153°. Diphénylhydantoïne en milieu alcalin → dichloro-1.3 diphényl-5-hydantoïne $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$, F. 166°. Les N-dichlorocarbamates et en particulier l'ester méthylique se montrent ainsi des agents de chloration de préparation facile et d'emploi commode et étendu.

Sur les N-dichlorocarbamates (réactions mixtes); Bougault J. et Chabrier P. (*C. R.*, 1941, **213**, 487-488). — Les N-dichloracarbamates peuvent se comporter dans certaines réactions à la fois comme agents d'oxydation et comme agents de chloration. 1° L'action de $NCl_3.CO_2.CH_3$ sur l'acide α-indolcarbonique donne (réaction 1) le trichloro-2.3.(5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole, $C_9H_4ONCl_3$ F. 188°, dont les deux atomes de Cl en 2.3 sont assez mobiles et permettent en particulier le titrage iodométrique du composé (réaction 2) qui se transforme en chloro (5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole, F. 192°. Le troisième atome de Cl fixé sur le noyau benzénique, probablement en 5, est beaucoup plus stable. 2° L'action de $NCl_3.CO_2.CH_3$ sur l'éther méthylique de l'acide indolcarbonique donne de même (réaction 2) le trichloro-2.3 (5) hydroxy-3 car-

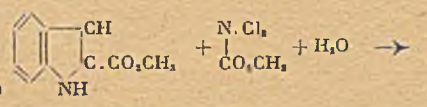


(1)

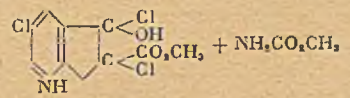


$+ CO_2 + NH_2CO_2CH_3$

(2) $C_9H_4ONCl_3 + 4\,IH = C_9H_6ONCl + 2\,I_2 + 2\,ClH$



(3)



$+ NH_2CO_2CH_3$

(4) $C_9H_9O_2NCl_2 + 2\,IH \longrightarrow$
$C_9H_9O_2NCl_2 + I_2 + ClH$

(5) $COOH.CH_2.NH_2 + 2\,Cl_2NCO_2C_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$
$CH_2(NHCO_2C_2H_5)_2 + CO_2 + ClH$

bométhoxy-2 dihydro-2.3 indole $C_9H_9O_3NCl_2$, F. 184°, qui n'a qu'un seul chlore actif sur IK à chaud en milieu acétique (réaction 4) et se transforme alors en dichloro hydroxy-3 carbométhoxy-2 dihydro-2.3 indole $C_9H_7O_4CNl_2$, F. 152°. 3° L'action de $NCl_3.CO_2.C_2H_5$ sur le glycocolle en milieu aqueux produit une oxydation profonde suivie de recombinaison (réaction 5) aboutissant à la formation de méthylène dicarbamate d'éthyle, F. 130°.

Action de l'hypobromite de potassium sur l'α-benzyl-α.α'-diméthylacétamide; Mentzer C. (*C. R.*, 1941, **213**, 581-584). — L'α-benzyl-α.α'-diméthylacétamide se dissout presque instantanément dans la solution de BrOH en donnant l'*isocyanate de β-phényl-α.α'-diméthyléthyle* : $C_{11}H_{13}ON$ ou $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.N{=}C{=}O$ liquide mobile, d'odeur agréable, Eb_{20} : 112°-115°, Eb_{760} : 225° et la *di* (*β-phényl.α.α'-diméthyléthyl-)urée* symétrique $C_{21}H_{28}ON_2$ ou $[C_6H_5CH_2.C(CH_3)_2NH]_2CO$, fines aiguilles soyeuses, F. 184°-185°, sublimables sans décomposition. On obtient presque quantitativement l'éther à froid et par contre uniquement l'urée à 60°. L'éther s'hydrolyse dès 40° en solution alcaline en donnant l'*α-benzyl-isopropylamine* :

$C_{10}H_{15}N$ ou $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ liquide incolore, Eb_{760} : 203°-205°, qu'on obtient aussi par décomposition de l'urée symétrique précédente mais seulement vers 230° en présence d'un excès de chaux éteinte. L'identification de cette α-benzylisopropylamine a été faite en la condensant avec l'isocyanate de phényle, ce qui a donné la *β-phényl-1-α.α'-diméthyléthyl-2-phénylurée* :

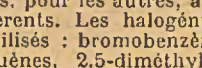
$C_{17}H_{20}ON_2$ ou
$C_6H_5.CH_2.C(CH_3)_2.NH.CO.NHC_6H_5$,

F. 150°-151°, identique au composé obtenu par action de l'aniline sur l'isocyanate de β-phényl-α.α'-diméthyléthyle.

La constitution des thionylamines; Jensen K. A. et Bang N. H. (*Ann.*, 1941, **548**, 95-105). — La théorie de l'octet conduit à attribuer aux thionylamines l'une des deux constitutions électroniques $R\text{-}\bar{N}\text{-}\overset{+}{S} = O$ ou $R\text{-}N = \overset{+}{S} - \bar{O}$, cette dernière faisant prévoir l'existence de deux formes *syn* et *anti*. Les recherches effectuées sur la *p*-nitrothionylaniline n'ont pas permis d'isoler deux isomères. La détermination des moments électriques paraît indiquer un état mésomère : $R\text{-}N = S\text{-}O \longleftrightarrow R\text{-}\bar{N} - \overset{+}{S} = O$. On a déterminé les moments électriques des composés suivants : *Thionylaniline*, $Eb_{15} = 86°$, $p = 1{,}90$; *o-nitrothionylaniline*, F. 28°, $p = 3{,}71$; *m-nitrothionylaniline*, F. 63°, $p = 3{,}47$; *p-nitrothionylaniline*, F. 70°, $p = 3{,}06$; *dithionyl-p-phénylènediamine*, F. 116°, $p = 1{,}60$; *bis-diéthylamide de l'acide sulfureux* $[(C_2H_5)_2N]_2$ S-O, $Eb_{14} = 104°$, $p = 3$; *thionylisobutylamine*, $Eb_{760} = 116°$, $p = 1{,}62$.

Sur la stéréochimie des bases de Schiff; Jensen K. A. et Bang N. H. (*Ann.*, 1941, 548, 106-110). — Le moment électrique trouvé pour la *p-nitrobenzylidène-p-nitraniline*, F. 202°-203°, $p = 3{,}56$, est intermédiaire entre ceux calculés pour les formes *cis*, $p = 5{,}5$, et *trans*, $p = 1{,}6$. On a trouvé la même valeur, $p = 2{,}72$, pour les moments électriques des *salicylidène-p-aminobenzoates d'éthyle*, rouge, F. 84°, et jaune, F. 88°.

Contribution au problème des relations entre la constitution et l'activité. 1.1-diaryl-2-aminoalcanols-(1); Eidebenz E. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 49-63). — Les corps répondant au schéma ci-après

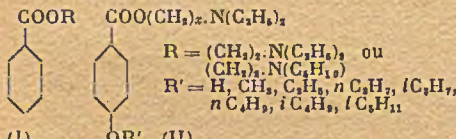


ont été préparés par action des halogénures d'arylmagnésium sur les esters d'acides aminés, pour les dérivés à groupements arylés identiques, et sur les α-aminoalcoyl-aryl-cétones, pour les autres, à groupements arylés différents. Les halogénures suivants ont été utilisés : bromobenzène, *p-*, *m-* et *o*-bromotoluènes, 2.5-diméthyl-1-bromobenzène, 2.4-diméthyl-1-bromobenzène, 3.4-diméthyl-1-bromobenzène et α-bromonaphtalène. En outre, le groupement NH_2 a été introduit dans certaines molécules, par nitration suivie de réduction. *Corps obtenus :* 1.1-diphényl-2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 45°-46°; chlorhydrate, F. 234°. — 1.1-diphényl-2-méthylaminopropanol-(1), F. 69°. — 1.1-diphényl-2-diméthylaminopropanol-(1), Eb_{11} : 134°; chlorhydrate, F. 224°. — 1.1-di-(*o*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 260°. — 1.1-di-(*p*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 235°. — 1.1-di-(*m*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 224°. — 1-phényl-1-(*o*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 218°. — 1-phényl-1-(*p*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 228°. — 1-phényl-1-(*m*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 227°-228°. — 1-(*o*-tolyl-)-1-(*p*-tolyl-)2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 71°; chlorhydrate, F. 235°. — 1.1-bis-(2.5-diméthylphényl-)2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 94°-95°; chlorhydrate, F. 236°. — 1.1-bis-(2.4-diméthylphényl-)2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 58°; chlorhydrate, F. 232°. — 1.1-bis-(3.4-diméthylphényl-)2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 62°; chlorhydrate, F. 256°. — 1-phényl-1-(2.5-diméthyl-phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 236°. — 1-phényl-1-(2.4-diméthyl-) phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 237°. — 1-phényl-1-(3.4-

diméthyl-) phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 237°. — 1-*m*-tolyl-1-(2.5-diméthyl-)phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 236°-237°. — 1-*p*-tolyl-1-(2.5-diméthyl-)-phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 260°. — 1-*o*-tolyl-1-(2.5-diméthyl-)phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 235°. — 1.1-di-α-napthyl-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 252° (déc.). — 1.1-di-(*p.p'*-dinitro-) phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 167°-169° (déc.); chlorhydrate, F. 196°-198° (déc.). — 1.1-di-(*p.p'*-dinitro-*o.o'*-diméthyl-) phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1); chlorhydrate, F. 215° (déc.). — 1.1-di-(*p.p'*-diamino-) phényl-2-diméthylaminoéthanol-(1), F. 117°-118°. — 1.1-di-(*p.p'*-diamino-*o.o'*-diméthyl-) phényl-2-diméthylaminoéthanol, F. 148°.

L'étude pharmacologique des corps obtenus a donné des résultats intéressants. L'action bactéricide augmente fortement par l'introduction de groupements CH_3 dans le noyau phényle. Ainsi, le chlorhydrate du 1.1-bis-(2.5-diméthylphényl-)2-diméthylaminoéthanol, en solution à 0,1 0/0, tue le B-coli et les staphylocoques en 5 minutes. La toxicité pour les homéothermes n'est pas accrue. Les expériences en série sur la cornée du Lapin ont montré que le pouvoir anesthésique dépend de la nature des substituants dans le noyau benzénique et de leur position. L'introduction d'un CH_3 dans un noyau augmente notablement le pouvoir anesthésique et l'introduction d'un deuxième CH_3 dans l'autre noyau double cette action. L'influence du substituant CH_3 est d'autant plus grande qu'il est plus près de la chaîne latérale; la position ortho est la plus efficace. Les corps possédant un groupement NH_2 dans le noyau benzénique possèdent un fort pouvoir anesthésique local, mais les solutions perdent rapidement leur activité au bout de quelques jours en se colorant en jaune (décomposition).

Sur la constitution et l'activité des acides benzoïques substitués; Rohmann C. et Wilm H. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 76-85). — Les corps répondant aux schémas (I) et (II) ont été préparés.



En outre, dans (I) les atomes de C en *m* ou *p* ont été remplacés par Cl, Br, C_nH_{2n}, $O(C_nH_{2n})$. *Corps obtenus :* *p*-bromobenzoate de diéthylaminoéthyle; chlorhydrate, F. 142°,5. — *p*-chlorobenzoate de diéthylaminoéthyle; chlorhydrate, F. 135°,5. — *p*-butoxybenzoate de pipéridyléthyle; chlorhydrate, F. 172°. — *p*-butoxybenzoate de pipéridyl-*n*-propyle; chlorhydrate, F. 169°. — 3-*n*-propoxybenzoate de diéthylaminoéthyle; chlorhydrate, F. 121°,5. — 3-éthyl-4-*n*-propoxybenzoate de diéthylaminoéthyle; chlorhydrate, F. 111°.

La substitution du groupement phénolique, en particulier du groupement phénolique éthérifié, dans les esters aminés de l'acide *p*-oxybenzoïque, a pour effet d'abaisser le pouvoir anesthésique local plus ou moins fort de ces combinaisons et de provoquer une action irritante sur la muqueuse. On a observé, dans les éthers de l'acide benzoïque estérifiés par l'alcool pipéridylique, une forte activité pharmacologique, qui atteint environ 30 fois celle de la cocaïne. L'allongement de la chaîne carbonée des esters aminés entraîne l'augmentation de l'activité, avec la possibilité de l'accroissement simultané de la toxicité. L'introduction d'un groupement éther en position 3 par rapport au groupement ester, élève nettement le pouvoir anesthésique local, par comparaison avec l'isomère en position 4. La substitution en position 3, par un reste saturé, du groupement phénolique éthérifié (en 4) n'apporte aucune amélioration sur le simple allongement du reste alcoylé éthérifiant; de même, la présence d'une double liaison dans la chaîne latérale n'a aucune influence notable sur l'activité.

Sur la préparation de la β-phényl-isopropylamine (benzédrine), de l'α-phényl-propylamine isomère et de la β-phényl-α-propylènediamine et sur la résolution de ces bases en leurs antipodes optiquement actifs. I.; Jaeger F. M. et Van Dijk J. A. (*Proc. Amst.*, 1941, **44**, 26-40). — La benzédrine a été préparée à partir de la méthylbenzylcétone, que l'on transforme en méthylbenzylcétoxime par action d'une solution de $HONH_2$ dans CH_3OH; cette cétoxime, réduite par un excès de Na en solution C_2H_5OH absolu bouillant, donne la benzédrine racémique que l'on purifie par distillation sous vide. Les formes cristallines avec leurs caractéristiques ont été étudiées pour la benzylméthylcétoxime, l'éthyl-phényl cétoxime et l'isonitroso-propiophénone, substances intermédiaires dans les préparations des trois corps étudiés. La benzédrine racémique, $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CH_3$ a été résolue en ses antipodes optiques par cristallisation fractionnée répétée des bitartrates dans l'alcool à 92 0/0.

Sur la résolution de l'α-phénylpropylamine en ses antipodes optiquement actifs. II.; Jaeger F. M. et Froentjes W. (*Proc. Amst.*, 1941, **44**, 140-143). — L'α-phénylpropylamine pure racémique, F. 62°-63° C. sous 3 mm. de Hg a été converti en son bi-*d*-tartrate et le sel anhydre obtenu soumis à la cristallisation fractionnée répétée dans l'alcool absolu, à la température ordinaire, puis dans un exsiccateur à 35° C. Les deux bases optiquement actives, sous la forme de leurs bi-tartrates, montrent un pouvoir rotatoire de sens opposé à ceux des bases libres, ce qui est dû à ce qu'ils sont électriquement chargés comme des ions.

Sur la résolution de la β-phényl-α-propylène-diamine en ses composants optiquement actifs. III.; Jaeger F. M. et Froentjes W. (*Proc. Amst.*, 1941, **44**, 354-360). — La β-phényl-α-propylène-diamine racémique a été combinée à l'acide *d*-tartrique de façon à former le mélange de mono-*d*-tartrates. Par cristallisation fractionnée répétée, on obtient une fraction de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = 25,5°$ pour la lumière du Na, et des eaux-mères est extraite une base qui, distillée dans le vide et retraitée par l'acide *l*-tartrique, donne un mélange de *l*-tartrates dont on extrait par cristallisation fractionnée un produit de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -25,5°$. Les deux séries de cristaux, étudiés au point de vue cristallographique, ont la même forme, mais sont énantiomorphes l'un de l'autre. Les deux bases extraites des deux sels présentent des rotations égales mais de signes opposés, aussi bien pures que dissoutes dans l'eau. Comme dans le cas de l'α-phényl-propylamine, les sulfates dérivés présentent des pouvoirs rotatoires de signes opposés à ceux des bases dont ils dérivent. Bien que la théorie prévoit quatre isomères actifs, on n'a pu jusqu'ici arriver à isoler les deux derniers de ces isomères.

Iodométhylates et méthosulfates de la *bis*-*p*-diméthylaminophénylcarbodiimide; Zetzsche F. et Baum G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 100-105). — *Iodométhylate de la bis-p-diméthylaminophényl-carbodiimide* $(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}C{=}N\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2I$, F. 163°-167°, hydraté par la solution aqueuse concentrée d'acide oxalique dans l'*urée* correspondante $(CH_3)_2N\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2I$, F. 223°-227°, *méthylpicrate* de cette dernière, F. 205°-207°, *uréide benzoïque* $C_{23}H_{22}O_2N_4I$, F. 120°-125°, *uréide cinnamique*, F. 135°-140°, et transformé par H_2S dans la *thiourée* correspondante, F. 190°-192°; *méthosulfate de la diimide* $C_{19}H_{24}O_4N_4S$, F. 155-158°, *urée* correspondante, F. 175°-181°, *thiourée*, déc. à 188°-190°. *Diiodométhylate de la bis-p-diméthylaminophénylcarbodiimide*, $C[{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2I]_2$, suintant à 150°. F. 175-180° (déc.), *urée* correspondante, F. 205° (déc.), *diméthylpicrate* de cette dernière, F. 189°-196°, *thiourée*, déc. à 185°-187°; *di-méthosulfate de la diimide*, non cristallisable, *urée* correspondante, F. 194°-198°, *dipicrate* de cette dernière, F. 211°.

Recherches sur les accélérateurs de vulcanisation du caoutchouc. V. Réaction de la méthylène-aniline avec le soufre; Kawaoka Y. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 53 B-57 B). — Sous la pression ordinaire, 1 molécule de méthylène-aniline réagit avec 2 atomes de S en donnant de l'aniline et CS_2. Les 2 molécules d'aniline ainsi formées réagissent avec 1 molécule de CS_2 avec production de diphényl-formamidine et de SH_2. La formation de la diphényl-formamidine est si facile qu'il est très difficile d'obtenir la diphénylthiourée seule. Sous pression 1 molécule de méthylène-aniline réagit avec 3 atomes de S en donnant du mercaptobenzothiazole. Il se forme comme produits intermédiaires de l'isocyanate de phényle et de la diphénylthiourée. Discussion du mécanisme de l'action vulcanisante de la méthylène-aniline.

(Anglais.)

Séries homologues du N-acyl-*m*-aminophénol et des colorants azoïques qui en résultent; Fierz-David H. E. et Meister H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 579-585). — Les auteurs ont préparé les dérivés acylés du *m*-aminophénol depuis le dérivé formique jusqu'au dérivé nonadécanoïque, et par copulation des différents termes de la série avec des diazoïques des acides *p*- et *m*-sulfanilique, amino-6 sulfo-3-benzoïque, aminobenzènedisulfonique-2.5 les dérivés azoïques correspondants. La détermination de la tension superficielle des solutions aqueuses leur a permis de donner une représentation graphique de cette grandeur en fonction du nombre d'atomes de carbone. Les graphiques obtenus sont très semblables pour toutes les séries; on note un minimum de la tension superficielle des solutions à 1 0/00 pour les chaînes à 10 ou 11 atomes de C. (Détails expérimentaux dans Meister H., *Diss. E. T. H.*, Zürich, 1939).

(Allemand.)

Dérivés du diarylméthane. VIII. Produits de substitution méthylés des tétraphényléthanes; Coops J., Nauta W. Th., Ernsting M. J. E. et Faber A. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1109-1116). — Afin d'étudier l'influence de la position des substituants dans les noyaux aromatiques des diphénylméthyles sur la dissociation des tétraphényléthanes correspondants, les auteurs ont fait la synthèse d'un certain nombre de dérivés méthylés du type du tétraphényléthane par déshalogénation avec Ag moléculaire dans une atmosphère inerte. Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes : 1° pour que la dissociation d'un tétraphényléthane substitué par des CH_3 soit possible, il faut qu'il renferme 4 groupements CH_3 en ortho; 2° si dans ce cas, il y a aussi des

groupements CH_3 en para, la formation d'éthane est plus ou moins empêchée; 3° la présence de 4 groupements CH_3 en positions méta dans les noyaux aromatiques ne gêne pas la possibilité de dissociation. Les auteurs donnent dans des tableaux les points de fusion et l'analyse des composés préparés.

(Anglais.)

Sur une préparation nouvelle du triphényl-1.2.2-éthane; BERT P. (*C. R.*, 1941, **213**, 792-793). — La réaction de Friedel et Crafts appliquée au trichloro-1.2.2-éthane donne avec un très bon rendement le triphényl-1.2.2-éthane Eb_{14} : 211° (non corr.). Il y a production simultanée d'un peu de diphénylméthane et de stilbène, provenant vraisemblablement de la scission du trichloroéthane.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

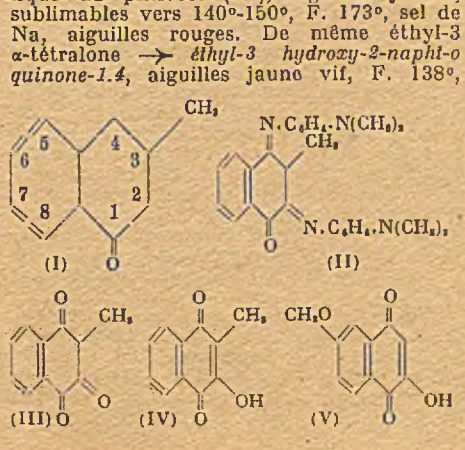
Une étude des constantes physiques d'un certain nombre d'alcanes et de cycloalcanes. II. Influences additives et constitutionnelles sur la réfraction moléculaire, la dispersion et le parachor; WIBAUT J. P. et LANGEDIJK S. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1220-1251). — Des valeurs de la réfraction moléculaire calculées suivant les formules de Lorentz-Lorenz ou de Gladstone-Dale sont données pour cinq longueurs d'onde différentes pour un certain nombre d'alcanes normaux et ramifiés et pour un certain nombre de cyclanes. Les influences constitutionnelles et additives sur la réfraction moléculaire et le parachor sont discutées. On donne des valeurs exactes pour les équivalents de réfraction de CH_2, C et H. Les dispersions spécifiques et moléculaires ont été calculées et l'influence de l'homologie et de l'isomérie sur ces valeurs est discutée. Les coefficients de température des densités et des indices de réfraction ($\lambda = 5876$) ont été calculés.

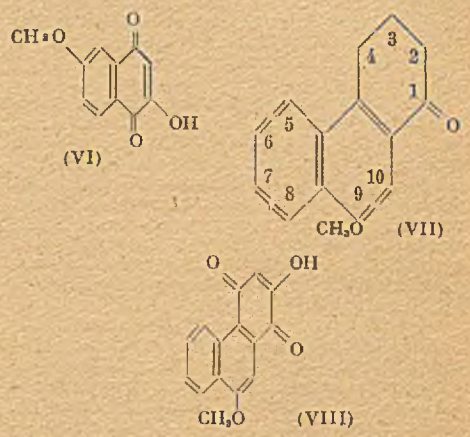
(Anglais.)

Déshalogénation de quelques halohydrines de glycols et isomérisation des époxydes correspondants dans la série de l'hydrindène et du tétrahydronaphtalène; TCHOUBAR B. (*C. R.*, 1942, **214**, 117-119). — 1° Série des dihydronaphtalènes-1.2 et 1.4. L'oxydation perbenzoïque du dihydro-1.4 naphtalène en solution éthérée donne l'oxyde de dihydro-1.4 naphtalène dont l'isomérisation magnésienne conduit à l'aldéhyde β-hydrindène carbonique, semicarbazone F. 178°, et à la β-tétralone, semicarbazone F. 215°. L'oxydation perbenzoïque du dihydro-1.2 naphtalène dans l'éther donne de même l'oxyde de dihydro-1.2 naphtalène qui s'isomérise dans les mêmes conditions en un produit unique, la β-tétralone. 2° Série de l'hydrindène. La fixation de BrOH sur l'indène donne la bromhydrine de l'hydrindène-glycol, F. 127°, qui fournit par déshalogénation magnésienne l'α-indanone, F. 41°, semicarbazone F. 247°. La même bromhydrine traitée en solution éthérée par HOK pulvérisé donne l'oxyde d'indène, dont l'isomérisation magnésienne ou l'isomérisation à 270°-290° sous vide et sur la terre d'infusoires conduit à la β-indanone, F. 52°, semicarbazone F. 252°. L'iodhydrine de l'hydrindène-glycol donne par déshalogénation potassique non l'oxyde d'indène mais l'α-indanone. En aucun cas donc ces déshalogénations n'ont donné lieu à un raccourcissement du cycle.

Les propriétés des acides ortho-hydroxy-naphtoïques-2:3, 2:1 et 1:2 vis-à-vis d'une solution aqueuse d'acide borique 0.5 molaire; BOESEKEN J. et NIKS A. (*Proc. Amst.*, 1940, **43**, 463-473). — On a mesuré les conductivités des acides hydroxy-naphtoïques 2:3, 2:1 et 1:2 en solution dans l'eau pure et dans une solution de BO_3H_3 0,5 m. à 25° C. Les sels complexes isolés par addition à une suspension de l'un de ces acides dans l'eau d'un peu de BO_3H_3 et de diméthylaniline, de formule probable $(C_{10}H_6CO_2)_2BH\text{-}N(CH_3)_2C_6H_5$, sont des sels de diméthylaniline de l'acide didiolborique correspondant. Les différences entre les solubilités observées et les solubilités calculées de ces hydroxy-acides en présence de BO_3H_3 en solution s'expliquent par le fait que ces acides sont très fortement ionisés et très peu solubles à la fois, ce qui fait que seuls les acides monodiol-boriques sont présents, et peuvent par perte d'eau être partiellement convertis en non-électrolyte, comme BO_3H_3 lui-même.

Nouvelle méthode de synthèse du phtiocol et de ses homologues; BUU-HOÏ et CAGNIANT P. (*C. R.*, 1942, **214**, 87-90). — La synthèse totale du phtiocol se réalise facilement par condensation de la nitrosodiméthylaniline avec l'une quelconque des α-tétralones substituées ou avec certains cétotétrahydrophénanthrènes. Les α-tétralones s'obtiennent par condensation de Reformatzki entre le bromacétate d'éthyle et les benzylalcoylacétones, déshydratation des esters-alcools formés, hydrogénation des esters crotoniques, saponification et cyclisation. Exemples : $C_6H_5CH_2.COCH_3$ + bromacétate → *β-hydroxy-β-méthyl-γ-phénylbutyrate d'éthyle* $C_{15}H_{20}O_3$, Eb_{9-10} : 149°-153°; hydrogénation par Pt dans l'alcool et saponification → *acide β-méthyl-γ-phénylbutyrique* $C_{11}H_{12}O_2$, Eb_7 : 167°-170°; action de $SOCl_2$ et cyclisation par Cl_3Al dans C_6H_6 → *méthyl-3 α-tétralone* (I), $C_{11}H_{10}O$, Eb_{9-10} : 142°-143°, *semicarbazone* F. 177°. De même $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_2H_5$ → *β-hydroxy-β-éthyl-γ-phénylbutyrate d'éthyle* $C_{14}H_{20}O_3$, Eb_{14-15} : 175°-177° *β-éthyl-γ-phénylcrotonate d'éthyle* $C_{14}H_{18}O_2$, Eb_{11} : 152°-154° → *acide β-éthyl-γ-phénylbutyrique* $C_{12}H_{14}O_2$, Eb_{7-8} : 175°-177° → *éthyl-3 α-tétralone* $C_{12}H_{12}O$, Eb_7 148°-150°, *semicarbazone* F. 171°-172°. De même $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$ → *β-hydroxy-β-propyl-γ-phénylbutyrate d'éthyle* $C_{21}H_{26}O_3$, Eb_9 : 171°-172° → *β-propyl-γ-phénylcrotonate d'éthyle* $C_{21}H_{24}O_2$, Eb_{9-11} : 159°-161° → *acide β-propyl-γ-phénylbutyrique* $C_{19}H_{22}O_2$, Eb_{13} : 192°-193° → *propyl-3-α-tétralone* $C_{13}H_{16}O$, Eb_{8-9} : 160°-163°, *semicarbazone* F. 183°-185°. Ces α-tétralones substituées se condensent avec la nitrosodiméthylaniline en donnant des azométhines hydrolysables en alcoyl-5 hydroxy-2-naphto-quinones-1.4. Exemples : (I) + nitrosodiméthylaniline en présence de HONa → *azométhine* (II), huile brune, incristallisable s'hydrolysant quantitativement par SO_4H_2 à 5 0/0 à l'ébullition en *méthyl-3-tricéto-1.2.4-tétrahydronaphtalène* (III) forme énolique du phtiocol (IV), aiguilles jaunes, sublimables vers 140°-150°, F. 173°, sel de Na, aiguilles rouges. De même éthyl-3 α-tétralone → *éthyl-3 hydroxy-2-naphto-quinone-1.4*, aiguilles jaune vif, F. 138°, sel de Na rouge. De même propyl-3 α-tétralone → *propyl-3 hydroxy-2-naphtoquinone-1.4*, aiguilles jaunes soyeuses ou cristaux brun rouge F. 101°, sel de Na rouge. De même *méthoxy-6* α-tétralone → *azométhine* $C_{27}H_{28}O_2N_4$ aiguilles violettes feutrées F. 211°, hydrolysée en *méthoxy-6-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4* (V), $C_{11}H_8O_4$, cristaux bruns, se décomposant à 197°-200°. De même terbutyl-7 α-tétralone → *azométhine* $C_{30}H_{34}ON_4$, aiguilles violettes, F. 205°, hydrolysée en *terbutyl-7-hydroxy-2-naphtoquinone-1.4* (VI), $C_{14}H_{14}O_3$, paillettes jaunes, F. 110°, sel de Na acajou. De même la cétone (VII) → *azométhine* $C_{31}H_{30}O_2N_4$, cristaux bleu violacé, F. 227°, hydrolysée en *méthoxy-9-hydroxy-2-phénanthrènequinone-1.4* (VIII), $C_{15}H_{10}O_4$, cristaux bruns brillants, F. 207°-208° (déc.). L'*azométhine* $C_{31}H_{30}O_2N_4$, aiguilles violacées, F. 238°, obtenue à partir du méthoxy-7-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène, et l'azométhine $C_{30}H_{34}ON_4$, cristaux violets, F. 223°, obtenue à partir du céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène, ne sont pas hydrolysables sans résinification.





Préparation du *d.l.*α-tocophérol à partir du phytol synthétique; KARRER P. et RINGIER B. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 610-616). — Le *d.l.*α-tocophérol est préparé à partir du bromure de phytyl synthétique. La synthèse de celui-ci est réalisée en suivant le procédé de Fischer F. G. (*Ann.*, 1928, 464-469; 1929, 175-195) avec quelques modifications dans les premiers stades de l'opération. Le *d.l.*α-tocophérol ainsi obtenu jouit de propriétés comparables à celle du tocophérol préparé à partir de phytol naturel; cependant son allophanate F. 168° fond 4° plus bas que celui de ce produit, mais il n'est pas possible de savoir si cette différence est imputable à une différence de configuration stérique, ainsi qu'on pourrait le prévoir théoriquement.

(Allemand.)

Un homologue supérieur de l'α-tocophérol; KARRER P. et HOFFMANN O. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 654-657). — Le *d-l*-diméthyl-5.7 éthyl-8-tocol s'obtient par condensation du bromure de phytyle avec la diméthyl-3.5-éthyl-2-hydroquinone, en présence de Cl_2Zn en milieu ligroïne. C'est un liquide huileux, réducteur (allophanate : F. 170°-171°). La diméthyl-éthyl-hydroqui-

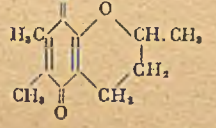
none, F. 157°, est préparée par réducteur de la quinone correspondante, obtenue elle-même à partir du nitroso-4 diméthyl-3.5 éthyl-2 phénol, F. 165° (déc.) suivant un procédé nouveau qui s'applique bien aux nitrosophénols ou quinonoximes substitués. Il consiste à faire bouillir ces corps en milieu acide dilué, en présence H_2O_2. Par cette méthode les auteurs ont préparé la cumoquinone à partir de l'isopseudocuménol préalablement nitrosé. La diméthyl-3.5 éthyl-2 hydroquinone se condense avec le bromure d'allyle en triméthyl-2.4.6 éthyl-7 hydroxy-5 coumaran, F. 111° (voir *Chim. biol.*).

(Allemand.)

Sur deux amino-5 coumarans; Karrer P. et Fritzsche H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 657-660). — Le méthyl-2 coumaran est copulé avec le diazoïque de la dinitro-2.4-aniline. Le composé azoïque est alors réduit en méthyl-2-amino-5-coumarine. Ce corps réduit NO_3Ag alcoolique; après diazotation il est transformé en méthyl-2-hydroxy-5-coumaran. Le triméthyl-2.4.7-amino-5-coumaran, F. 113°, est préparé de la même manière. Spectre d'absorption de ce corps.

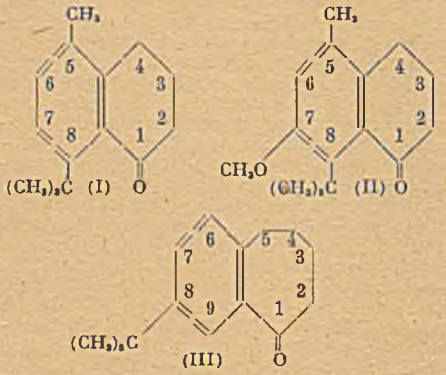
(Allemand.)

Les homologues inférieurs de l'α-tocophérol. Produits d'oxydation de composés semblables au tocophérol; Karrer P., Fritzsche H. et Escher R. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **22**, 661-665). — Préparation de l'acétate du *d.l*-diméthyl-7.8-tocol huile, et de l'allophanate, F. 146°. Le « γ-tocophénol » est sans doute un « β-tocophérol » impur. La triméthyl-2.3.5[hydroxy-2'-propyl]-6-benzoquinone est réductible par Zn-CH_3CO_2H en triméthyl-2.3.5[hydroxy-2'-propyl]-6 hydroquinone, F. 137° (triacétate, F. 94°). Lorsque la réduction se fait en solution CH_3CO_2H à 10 0/0 de BrH, le produit obtenu est le tétraméthyl-2.4.6.7-hydroxy-5-coumaran. Le produit rouge (F. 140°) résultant de l'oxydation de la triméthyl-2.3.5 [hydroxy-3'-bytul]-benzoquinone par NO_2A, ou NO_2H (voir John W., *Z. phys. chim.*, 1939, **257**, 173) doit répondre à la constitution.



(Allemand.)

Sur une nouvelle famille de composés odorants; Buu-Hoï et Cagniant P. (*C.R.*, 1942, **214**, 115-117). — Les auteurs ont découvert toute une catégorie de corps dont la volatilisation dégage le même parfum que le bois de santal en brûlant: ce sont des α-tétralones et des α-benzosubérones substituées dans le noyau benzénique par un radical tertiobutyle. On les obtient par cyclisation des acides γ-phénylbutyrique et δ-phénylvalérianique selon les processus suivants. 1° Action de Br à froid en présence de Fe sur le *p*-tertiobutyltoluène → *bromo-2 tertiobutyl-4 toluène* $C_{11}H_{15}Br$, liquide incolore d'odeur suave, Eb_{10-11} : 121°-123°. Transformation en magnésien et action de l'oxyde d'éthylène → *alcool méthyl-2 tertiobutyl-5 phénylléthylique* $C_{13}H_{20}O$, liquide, d'odeur agréable, Eb_{10-11} : 155°-160°. Action de PBr_3 → $C_{13}H_{19}Br$, Eb_{11} : 154°-158°. Condensation avec le malonate d'éthyle sodé dans l'alcool → *éther malonique substitué* $C_{22}H_{30}O_4$, liquide visqueux, Eb_{7-8} : 217°-218°. Saponification puis décarboxylation par distillation → *acide tertiobutyl-5 méthyl-2 γ-phénylbutyrique* $C_{15}H_{22}O_2$, liquide visqueux incristallisable, Eb_{11} : 204°-207°. Action de $SOCl_2$ en solution benzénique → *chlorure d'acide* $C_{15}H_{21}OCl$, liquide, Eb_{15} : 175°. Cyclisation par Cl_3Al à froid dans C_6H_6 → *cétone* (I) $C_{15}H_{20}O$, gros rhomboèdres maclés, F. 78°, Eb_{5-10} : 173°-176°, *semicarbazone*, poudre cristalline, F. 223°; avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en milieu alcalin, *azométhine* $C_{21}H_{25}ON_4$, aiguilles violettes, F. 232°-233°. 2° Condensation de l'éther méthylique du *m*-crésol avec l'alcool butylique tertiaire (brevet américain n° 2038947) → *éther méthylique du tertiobutyl-4 m-crésol*, liquide inodore, Eb_{761} : 222°-223°. Bromuration par Br à froid dans l'acide acétique → *bromo-2 tertiobutyl-4 méthoxy-5 toluène* $C_{12}H_{17}OBr$. plaques incolores d'odeur légèrement musquée, F. 108°-109°, Eb_7 : 154°-160°. Transformation en dérivé magnésien au bain-marie et action de l'oxyde d'éthylène → *alcool méthyl-2 méthoxy-3 tertiobutyl-4 phénylléthylique* $C_{14}H_{22}O_2$, Eb_{10-11} : 170°-180°. Action de PBr_3 → dérivé bromé $C_{14}H_{21}OBr$, paillettes brillantes, F. 53°, Eb_{7-8} : 168°-172°. Synthèse malonique → *éther malonique substitué* $C_{21}H_{32}O_5$, liquide très visqueux Eb, : 224°-225°. Saponification → *acide malonique* $C_{17}H_{24}O_5$, F. 183°. Décarboxylation par fusion → *cétone* (II) $C_{16}H_{22}O$, beaux cristaux

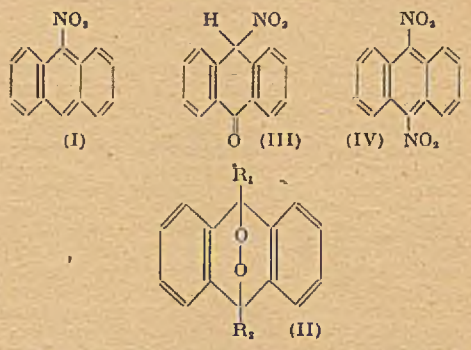


incolores, inodores, F. 57°, Eb_{9-10} : 183°-186; *semicarbazone*, F. 227°-230°; *azométhine* $C_{23}H_{28}ON_4$, cristaux violets, F. 205°-206°. 3° Action de l'oxyde d'éthylène sur le magnésien du chloro-4 méthyltertiobutylbenzène → *alcool tertiobutyl-4 γ-phénylpropylique* $C_{14}H_{20}O$, liquide incolore, Eb_9 : 155°-156°. Bromuration → $C_{14}H_{19}Br$, liquide incolore, Eb_9 : 153°-154°. Condensation avec le malonate d'éthyle sodé → *éther malonique* $C_{22}H_{30}O_4$, liquide visqueux, d'odeur agréable, Eb_{8-9} : 218°-222°. Saponification → *acide malonique* $C_{18}H_{26}O_4$, F. 149°. Décarboxylation → *acide tertiobutyl-4 δ-phénylvalérianique* $C_{15}H_{22}O_2$, liquide très visqueux, F. 72°, Eb_8 : 205°-207°. Action de $SOCl_2$ dans $CHCl_3$ → *chlorure d'acide* $C_{17}H_{21}OCl$, Eb_9 : 180°. Cyclisation dans le nitrobenzène à froid → *cétone* (III), paillettes incolores transparentes, F. 40°, Eb_8 177°-180°; *semicarbazone* F. 192°-193°; *oxime*, gros cristaux transparents, F. 122°-123°.

Recherches sur l'action de l'acide nitrique sur l'anthracène. IV-V. Oda R. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 14 B-15 B). — Par la méthode décrite précédemment par l'auteur, on obtient facilement un mélange renfermant 55 0/0 de diamino-2.7-anthraquinone et 45 0/0 d'anthraquinone. On peut entraîner l'anthraquinone par la vapeur chauffée à 200° et la séparer ainsi complètement de la diamino-2.7-anthraquinone. L'auteur donne quelques propriétés des dinitro-2.7 et diamino-2.7 anthraquinones.

(Allemand.)

Union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydation des anthracènes nitré-9 et dinitré-9.10; Dufraisse C. et Priou R. (*C. R.*, 1941, **212**, 906-908). — 1° Le nitro-9-anthracène (I), insolé en CS, à la dilution de 1/5000 est entièrement attaqué par O_2 en trois heures, en donnant un produit très résineux. Le photooxyde (II) ($R_1 = NO_2$, $R_2 = H$) n'a pu en être isolé, mais seulement ses produits d'oxydation, anthraquinone et nitroanthrone (III) $C_{14}H_9O_3$, F. 155°-157°, décomposable au-dessous de son point de fusion en anthraquinone, NO et sans doute N_2; 2° Le dinitro-9.10-anthracène (IV),

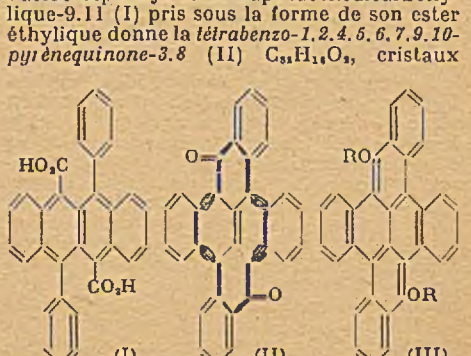


insolé en C_6H_6 au 1/1000, s'oxyde entièrement en moins de trois heures. On a extrait de la liqueur de l'anthraquinone et de gros prismes incolores, se décomposant brusquement vers 100° en vapeurs nitreuses et anthraquinone. Ces propriétés seraient bien celles du photooxyde (II) ($R_1 = R_2 = NO_2$) $C_{14}H_8O_9N_2$, mais la composition centésimale ne correspond pas et le corps résulte sans doute de la syncristallisation de (II) avec un peu de (III) provenant de (I) formé à partir de (IV) par attaque photochimique du solvant. L'auteur conclut que le dinitroanthracène irradié donne bien le photoxyde normal, décomposable par pyrolyse avec libération de NO_2 et formation d'anthraquinone, c'est-à-dire par expulsion des substituants en méso et leur remplacement par les deux atomes d'oxygène peroxydique. C'est le cas le plus net qui ait encore été rencontré de ce mode de scission.

Réactions et formation de sels de la monoxime de la phénanthrènequinone; Keuning K. J. et Dubsky J. V. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1940, **59**, 978-982). — Les auteurs ont repris le travail de Pavolini et constaté que la monoxime de la phénanthrènequinone réagit aussi avec les ions métalliques trivalents. Elle donne avec Co^{+++}, Cr^{+++} et Fe^{+++} des précipités qui ont pu être analysés. Ces combinaisons sont des sels complexes internes qui adsorbent très facilement une certaine quantité de la monoxime.

(Allemand.)

L'ixone, quinone tétrabenzopyrénique; Dufraisse C. et Loury M. (*C. R.*, 1941, **213**, 689-692). — La cyclisation sulfurique de l'acide diphényl-10.12-naphtacènedicarboxylique-9.11 (I) pris sous la forme de son ester éthylique donne la *tétrabenzo-1.2.4.5.6.7.9.10-pyrènequinone-3.8* (II) $C_{32}H_{14}O_2$, cristaux

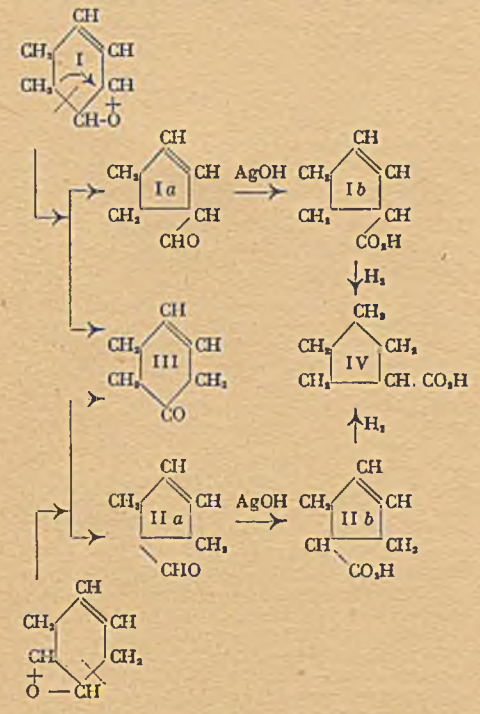


(a) R = H
(b) R = CH_3CO

cubiques ou aiguilles, noir mordoré, F. 393°-394°. Les auteurs proposent le nom de *ixone* rappelant la forme en *x* du squelette moléculaire. Les cristaux d'ixone sont en réalité vert très foncé et leurs solutions sont vertes. L'ixone est un colorant de cuve formant par action de l'hydrosulfite alcalin une cuve rouge orangé, donnant sur coton et rayonne une belle teinte verte, et qui est constituée par de l'ixène-hydroquinone $C_{28}H_{16}O_2$ (III *a*) cristaux jaunes très oxydables; ester diacétique (III *b*) $C_{32}H_{20}O_4$, cristaux jaunes, F. 256°-257°, à solutions fluorescentes. La profondeur remarquable de la teinte verte de l'ixone semble devoir être rattachée moins à son enchaînement pyrénique qu'à sa constitution de tétracène linéaire, en résonance avec une fonction pyrènequinonique restée extérieure au chromophore naphtacénique.

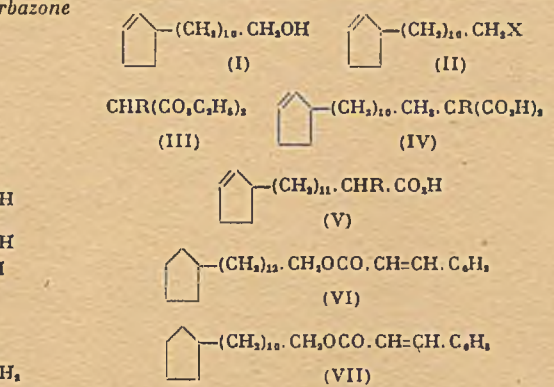
COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Isomérisation des mono-époxydes dérivés des cyclohexadiènes 1.3 et 1.4. Formation des cyclopentènylformaldéhydes correspondants et d'une même cétone, la cyclohexénone 1.4; TIFFENEAU M. et TCHOUBAR B. (*C. R.*, 1941, **212**, 581-585). — Les deux époxydes obtenus en traitant par l'acide perbenzoïque les deux cyclohexadiènes isomères 1.3 et 1.4, ont été isomérisés à la fois par pyrocatalyse vers 270°-290° sur la terre d'infusoires et par chauffage au bain-marie en présence d'éthérate jusqu'à évaporation de l'éther. L'époxyde dissymétrique, époxy-3.4 cyclohexène-1.2 (I) a donné l'*aldéhyde cyclopenténylformique* (I *a*) (*semicarbazone* F. 145°, acide obtenu par oxydation argentique (I *b*) liquide, Eb_{15} : 65°, *anilide* F. 120°) et une cétone, *cyclohexénone-1.4* (III) (*semicarbazone* F. 240°). L'époxyde symétrique *époxy-4.5 cyclohexène-1.2* (II) (Eb_{14} : 41°-43°) a donné dans les mêmes conditions l'*aldéhyde γ-cyclopenténylformique* (II *a*) (*semicarbazone*



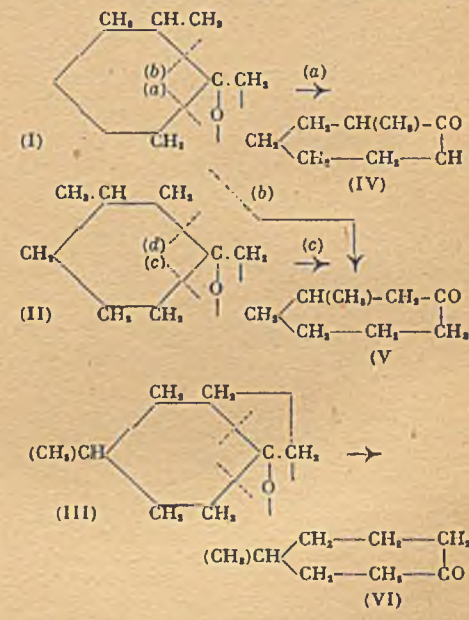
F. 213°, acide obtenu par oxydation argentique (II *b*). Eb_{14} : 67°, *anilide* F. 140°) et la même cétone, cyclohexénone-1.4 (III). Les acides (I *b*) et (II *b*) donnent tous deux par hydrogénation catalytique l'*acide cyclopentylformique* (IV), *amide* F. 160°. Le mécanisme de ces isomérisations comporte donc une rupture de l'oxygène époxydique qui a lieu du côté de la double liaison, et qui est suivie d'une double migration.

Nouvelles synthèses dans la série chaulmoogrique; BUU-HOÏ, CAGNIANT P. et JANICAUD J. (*C. R.*, 1941, **212**, 1105-1108). — L'alcool hydnocarpique (I) traité par PBr_3 dans le toluène donne le *bromure d'hydnocarpyle* (II, X = Br) $C_{16}H_{31}Br$, liquide incolore, Eb_{14} : 201°-206°. L'action de $SOCl_2$ sur (I) en présence de diméthylaniline fournit le *chlorure d'hydnocarpyle* (II, X = Cl), $C_{16}H_{31}Cl$, liquide, Eb_{13} : 189°, Eb_{20} : 195°. La condensation des dérivés (II) avec les éthers maloniques en présence de K ou de INa conduit aux éthers hydnocarpylmaloniques : *hydnocarpylméthylmalonate d'éthyle* (III, R = CH_3), $C_{24}H_{42}O_4$, liquide incolore, Eb_{11} : 207°-210°; *hydnocarpylallylmalonate d'éthyle* (III, R = allyle), $C_{26}H_{44}O_4$, Eb_{11} : 220°-222°; *hydnocarpylbenzylmalonate d'éthyle* (III, R = benzyle), $C_{30}H_{44}O_4$, huile incolore, $Eb_{0,5}$: 240°-245°; *hydnocarpyl-n-heptylmalonate d'éthyle* (III, R = *n*-heptyle), $C_{30}H_{54}O_4$, liquide incolore, $Eb_{0,5}$: 238°-245°. La saponification des éthers (III) donne les acides maloniques (IV) correspondants : *acide α-méthylhydnocarpylmalonique* $C_{26}H_{46}O_4$, paillettes brillantes, F. 81°. Ces acides perdent aisément CO_2 à la distillation sous haut vide en donnant les acides α-alcoylchaulmoogriques (V) : *acide*



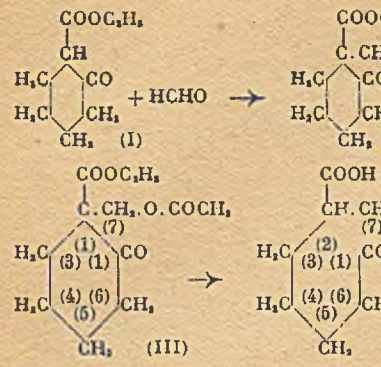
α-méthylchaulmoogrique, $C_{19}H_{34}O_2$, aiguilles, F. 34°, $Eb_{1,2}$: 215°, donnant par réduction par Pt + H_2 l'*acide α-méthyldihydrochaulmoogrique* $C_{19}H_{36}O_2$, paillettes incolores, F. 35°,5; *acide α-allylchaulmoogrique*, $C_{21}H_{36}O_2$ F. 62°,5, $Eb_{0,5}$: 215°; *éther éthylique* $C_{21}H_{40}O_2$, $Eb_{0,5}$: 197°-198°; *acide α-benzylchaulmoogrique* $C_{26}H_{38}O_2$, huile incolore, visqueuse, Eb_1 : 245°-247°, *éther méthylique* $C_{27}H_{40}O_2$, $Eb_{0,5}$-$_{0,3}$: 225°-227°; *acide α-n-heptylchaulmoogrique*, $C_{26}H_{48}O_2$ F. 35°, $Eb_{1,5}$: 245°-247°. D'autre part, la condensation de l'alcool dihydrohydnocarpique avec le chlorure de cinnamyle a donné le *cinnamate de dihydrohydnocarpyle* (VII), $C_{32}H_{52}O_2$, F. 25°,5, Eb_1 : 245°, dont la réduction catalytique a conduit au *phénylpropionate de dihydrohydnocarpyle* $C_{32}H_{60}O_2$, liquide incolore, $Eb_{0,5}$: 228°. On a préparé de même le *cinnamate de dihydrochaulmoogryle* (VI), $C_{34}H_{42}O_2$, F. 39°, $Eb_{0,5}$: 240°. Des expériences physiologiques sont en cours sur tous ces composés, la ramification des chaînes semblant être généralement en rapport avec une exaltation des propriétés thérapeutiques.

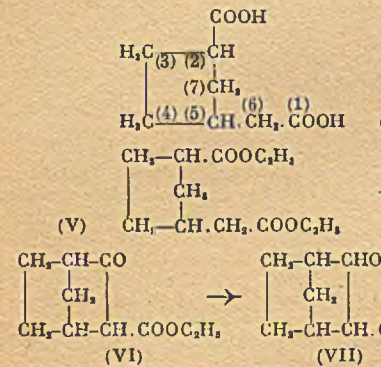
Augmentation de cycle dans la série des cyclohexanes substitués. Influence de la substitution méthylée en ortho et en méta sur le sens de la rupture du cycle; TCHOUBAR B. (*C. R.*, 1942, **212**, 1033-1036). — La désamination nitreuse des aminoalcools dérivés des homologues du méthylène-cyclohexane avec radical CH_3 substitué en ortho, méta ou para, permet, comme on pouvait le prévoir, par rupture du cycle carboné et isomérisation en cétone, le passage au cycle supérieur. Le dérivé ortho, méthyl-1 aminométhyl-2 cyclohexanol-2 (I) (F. 50°, Eb_{18} : 104°-105°), obtenu par hydrogénation ménagée de l'*o*-méthylcyclohexanone (Eb_{15-16} : 120°, n_D^{16} = 1,467) donne la *m*-méthylcycloheptanone (V) (semicarbazone, F. 185°) avec un peu d'*o*-méthylcyclopentanone (IV) (semicarbazone F. 132°). Le dérivé méta, méthyl-1-aminométhyl-3 cyclohexanol-3 (II) (F. 50°, Eb_{18} : 112°-113°), obtenu par hydrogénation catalytique de la cyanhydrine de la *m*-méthylcyclohexanone (Eb_{14} : 131°-132°, n_D^{16} = 1,461) donne la *m*-méthylcyclopentanone (V) et la *p*-méthylcyclopentanone (VI) (Eb_{14} : 136°, n_D^{18} = 1,46, semicarbazone,

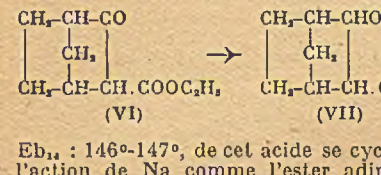


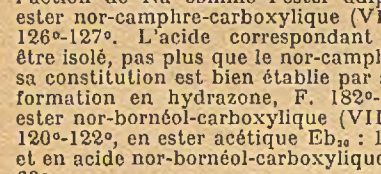
F. 157°-158°) en quantités à peu près égales à cause de la dissymétrie faible de la molécule. Enfin le dérivé para, méthyl-1 aminométhyl-4 cyclohexanol-4 (III) (Eb_{20} : 128°), obtenu par hydrogénation catalytique de la cyanhydrine de la *p*-méthylcyclohexanone (Eb_{14} : 136°, n_D^{18} = 1,46) donne la seule cétone possible (VI).

Recherches dans la série de la cyclohexanone. Acides homo-nor-camphorique et nor-bornéol-carboxylique; GAULT H. et KI-WEI-HIONG (*C. R.*, 1941, **213**, 353-354). — L'ester cyclohexanone-1 carboxylique-2 (I) se condense facilement avec l'aldéhyde formique en donnant l'ester hydroxyméthyl-2 cyclohexanone-1 carboxylique-2 (II) non distillable sans décomposition mais qui peut être séparé par HONa. On transforme aisément (II) en l'ester acétique correspondant (III), E_{14} : 153°-154° L'hydrolyse potassique de (III) ouvre le cycle hexanonique en 1-2 et l'acide-alcool formé se cyclise en 5-7 par déshydratation intramoléculaire, en donnant l'acide homo-nor-camphorique (IV), F. 85°, isomère d'un acide déjà connu. L'ester diéthylique (V).









Eb_{14} : 146°-147°, de cet acide se cyclise sous l'action de Na comme l'ester adipique en ester nor-camphre-carboxylique (VI), Eb_{20} : 126°-127°. L'acide correspondant n'a pu être isolé, pas plus que le nor-camphre, mais sa constitution est bien établie par sa transformation en hydrazone, F. 182°-183°, en ester nor-bornéol-carboxylique (VII), Eb_{14} : 120°-122°, en ester acétique Eb_{20} : 138°-139° et en acide nor-bornéol-carboxylique, F. 62°-63°.

Sur une préparation synthétique des alcoyl-3 ou aryl-3 cyclohexènes-1 ; Berlande A. (*C. R.*, 1941, **213**, 437-439). — La méthode consiste à condenser le chloro-3 ou le bromo-3 cyclohexène-1 avec un composé organomagnésien à froid. Les réactions sont aisées et le rendement atteint 70 0/0 à condition d'observer des conditions de concentration et de température soigneusement déterminées. Méthyl-3 cyclohexène-1, seul homologue déjà connu :

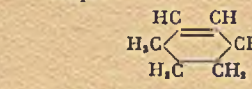
Eb_{760} : 103°-104°, $d_{15} = 0,799$, $n_{15} = 1,4322$ par Br en solution chloroformique à −10°, *dérivé dibromé* :

Eb_{15} : 130°, $d_{15} = 1,668$, $n_{15} = 1,5370$; par oxydation permanganique, *acide α-méthyladipique*, F. 63°. *Ethyl-3 cyclohexène-1*, Eb_{760} : 131°,5, $d_{15} = 0,810$, $n_{15} = 1,4490$; *dérivé dibromé*, Eb_{15} : 153°, $d_{15} = 1,590$, $n_{15} = 1,5332$ par C_2H_5ONa dans l'alcool absolu, *éthylcyclohexadiène*, Eb_{760} : 136°-137°, $d_{15} = 0,840$, $n_{15} = 1,4780$; par oxydation nitrique, *acide α-éthyladipique*, F. 48°. *Phényl-3 cyclohexène-1* Eb_{760} : 235°, $d_{20} = 0,967$, $n_{15} = 1,5440$; dérivé dibromé non distillable sans décomposition avec libération de BrH et formation de *phénylcyclohexadiène*, F. 66°; par oxydation permanganique, acide phénylvalérianique, F. 58° et diacide non signalé, probablement *α-phényladipique*.

Sur un cyclohexylcyclohexène ou bicyclohexényle ; Berlande A. (*C. R.*, 1941, **213**, 484-486). — Les chloro-3 et bromo-3 cyclohexène-1 réagissent à froid sur les organomagnésiens pour donner des carbures cyclohexéniques substitués en 3 (*Ibid.*, 1941, **213**, 437). Mais si l'on cherche à préparer par les méthodes habituelles le magnésien de ces halogénures, la réaction d'échange (1) est immédiatement suivie de la condensation (2) conduisant au bicyclohexényle. En élevant un peu la température pour favoriser la réaction d'échange et réduire la formation du carbure hexénique substitué, on a une très bonne méthode de préparation du carbure de duplication. *Bicyclohexényle* :

$C_{12}H_{18}$, Eb_{20} : 127°, Eb_{760} : 236°,5-237°, $d_{15} = 0,924$, $n_{15} = 1,5083$;

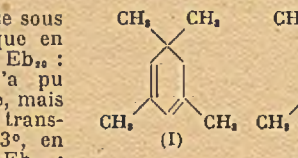
dérivé tétrabromé F. 189°-190° donnant par C_2H_5ONa dans l'alcool absolu le *tétrahydrobiphényle* Eb_{760} : 239°, $d_{15} = 0,972$, $n_{15} = 1,555$. Par hydrogénation catalytique, *bicyclohexyle* Eb_{15} : 135°, $n_{15} = 1,477$. Par oxydation nitrique, *acide dicarboxy-5.6 décanoïque* 1.10, non signalé, F. 192°-193° (déc.). Toutes ces réactions s'accordent avec la formule symétrique :



(1) $Cl.C_6H_9 + Br.Mg.C_6H_9 =$
$Br.Mg.C_6H_9 + Cl.C_6H_9$

(2) $Br.Mg.C_6H_9 + Cl.C_6H_9 =$
$Cl.Mg.Br + C_6H_8.C_6H_9$

La préparation d'un méthylhomologue du déhydro-β-cyclocitral ; Schmitt J. (*Ann.*, 1941, **547**, 256-270). La réaction de CH_3MgBr sur l'isophorone fournit le *tétraméthyl-1.1.3.5-cyclohexadiène-3.5* (I), Eb =

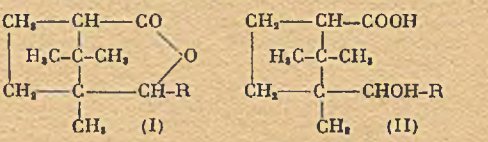


155°, transformé par Br en dibromoisodurène (tétraméthyl-1.2.3.5-dibromo-4.6-benzène) F. 198°, formant avec l'anhydride maléique un *composé d'addition* $C_{14}H_{14}O_3$, F. 101°; l'oxydation de (I) par SeO_2 dans l'acide acétique donne de l'isodurène, de la *tétraméthyl-2.4.6.6-cyclohexdiène-2.4-one* (II) Eb_{14} = 90°-95°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 234°, et une *substance* $C_{10}H_{14}O_2$, $Eb_{0,1}$ = 85°-90°, probablement $C_6H_2(=O)(CH_3)_3(CH_2OH)$, *dinitrophénylhydrazone*, F. 237°, *semicarbazone*, F. 206°; (II) forme avec l'anhydride maléique un *composé d'addition* $C_{14}H_{16}O_4$, F. 152°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 268°. La condensation de (II) avec le bromacétate d'éthyle, par Zn, donne $C_6H_2(CH_3)_4(OH)(CH_2{-}CO_2C_2H_5)$, $Eb_{0,1}$ = 100°-105°, l'acide libre correspondant est déc. vers 160° avec formation d'un *hydrocarbure*, probablement $C_6H_2(CH_3)_4(CH_2)$, Eb_{15} = 70°-75°, et de *pentaméthylcyclohexénone*, Eb_{15} = 90°-95°, *semicarbazone*, F. 173°. La condensation de (II) avec le chloracétate d'éthyle, par C_2H_5ONa donne l'*ester glycidique* correspondant, $Eb_{0,1}$ = 105°, dont l'acide libre est déc. en *tétraméthyl-1.1.3.5-formyl-2-cyclohexadiène-2.4* (III), Eb_{15} = 100°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 200°, *semicarbazones*, F. 175° et 207°; si la déc. de l'acide glycidique est effectuée à température plus élevée, on obtient une *substance* $C_{12}H_{14}O_2$, F. 138°.

Les spectres Raman des monoalcoylbenzènes et des monoalcoylcyclohexanes ; Goubeau J. et Kohler E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 65-72). — Étude des spectres Raman des monoalcoylbenzènes avec alcoyle CH_3, C_2H_5, *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle, *n*-hexyle, *n*-dodécyle, *n*-hexadécyle; et des monoalcoylcyclohexanes avec alcoyle : CH_3, *n*-butyle, *n*-heptyle, *n*-dodécyle et *n*-tétradécyle. Les lignes principales, 621, 1002, 1029, 1155 et 1604 cm^{-1} du toluène ne sont sensiblement pas influencées par la longueur de la chaîne de ses homologues, l'écart étant seulement de + 1 cm^{-1}, il en est de même des monoalcoylcyclohexanes; mais certaines lignes des monoalcoylbenzènes (telles que ω_4) sont notablement influencées par la longueur de la chaîne alcoylée, ce qui ne se produit pas pour les monoalcoylcyclohexanes (voir les tableaux numériques, p. 66 et 69).

Sur la présence de l'hexène-3-ol-1 dans l'essence de framboise naturelle ; Bohnsack H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 72-74). — On a isolé et caractérisé, dans l'essence de framboise naturelle, l'*hexène-3-ol-1*, Eb_{15} = 65°-67°, *α-naphtyluréthane*, F. 69°-70°, *formiate*, Eb_{12} = 53°-55°, *acétate*, Eb_{14} = 66°, *isobutyrate*, Eb_{14} = 80°; hydrogéné en *n*-hexanol-1, *α-naphtyluréthane*, F. 60°-61°,5.

Influence de la formation d'anhydride ou de lactone sur le pouvoir rotatoire des diacides ou des acides-alcools dérivés du camphre droit ; Vène J. (*C.R.*, 1941, **213**, 842-843). — La comparaison systématique des pouvoirs rotatoires actuellement connus de tous les composés du type des β-campholides monosubstituées (I) d'une part et du type des acides-alcools (II)



dérivés de ces campholides par addition d'une molécule d'eau ouvrant le cycle lactonique d'autre part, a permis d'énoncer la règle suivante : le pouvoir rotatoire d'une lactone ou d'un anhydride à noyau camphocéane (noyau C_9H_{14} dérivé du triméthyl-1.2.2 cyclopentane figurant dans la formule du camphre), substitué ou non par des éléments halogènes et issu du camphre droit, est inférieur en valeur algébrique à celui de l'acide-alcool ou du di-acide dont il dérive. Pratiquement les campholides (sauf la β-campholide non substituée) et les anhydrides ont un pouvoir rotatoire négatif, tandis que les acides-alcools et les diacides correspondants ont un pouvoir rotatoire positif; l'écart entre les deux séries de pouvoirs rotatoires est de l'ordre de 100°.

Sur le magnésien du chlorhydrate de pinène et les acides camphanecarboniques ; Vavon G. et Rivière C. (*C. R.*, 1941, **213**, 1016-1018). — La carbonatation totale du magnésien du chlorhydrate de pinène conduit à un mélange, à parties sensiblement égales, d'acides camphanecarboniques droit et gauche $R.CO_2H$ et $R'{-}CO_2H$ correspondant aux bornéol et isobornéol R–OH et R'–OH. Les deux isomères ont pu être isolés. L'acide droit a été préparé par carbonatation partielle d'un chlorhydrate droit (α-pinène d'Alep), F. 126°, $[\alpha]_{578} = +35°,7$ ($c = 0,10$ dans l'alcool) et cristallisation du produit obtenu jusqu'à pouvoir rotatoire constant; il se prépare mieux encore par isomérisation du magnésien en présence de toluène puis carbonatation totale. Acide droit, F. 73°-79°, dimorphe (prismes F. 81°,5-82°,5, aiguilles F. 74°,5-76°) : $[\alpha]_{578} = +11°,9$, $[\alpha]_{436} = +13°,9$, $[\alpha]_{436} = +27°$. L'acide gauche a été préparé par action sélective du bromure d'allyle sur le magnésien et carbonatation du magnésien résiduel. Acide gauche F. 76°,5-77° : $[\alpha]_{578} = -45°,1$, $[\alpha]_{436} = -50°$, $[\alpha]_{436} = -89°$ ($c = 0,10$ dans le toluène). Le magnésien est constitué par les deux formes simples R=MgCl et R'–MgCl à parties sensiblement

égales de 35 0/0, les 30 0/0 complémentaires correspondant à la forme double qui reste en solution quand on précipite la forme simple par le dioxane.

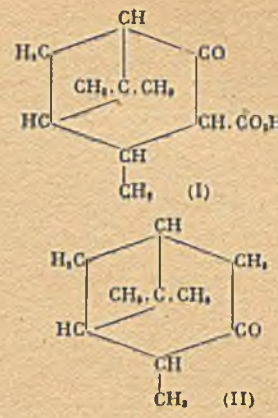
L'activité optique des composés terpéniques, l'influence du solvant sur le pouvoir rotatoire; HUCKEL W. (*Ann.*, 1941, 549, 95-186). — La comparaison des pouvoirs rotatoires de la fenchone, du camphre, de l'épicamphre, de l'apofenchone, de l'apocamphre et des menthanones, indique que l'activité optique de ces cétones, caractérisée par une bande d'absorption dans le voisinage de l'ultraviolet, est en relation avec l'anisotropie de ces composés; la présence d'un groupe méthyle dans le voisinage du pont modifie peu le pouvoir rotatoire, lequel varie beaucoup plus dans le cas où les groupes méthyle sont sur le pont comme dans la fenchocamphorone. Des observations analogues peuvent être faites dans le cas des hydrocarbures menthéniques où la double liaison C = O se trouve remplacée par une double liaison C = C. La comparaison des pouvoirs rotatoires des Δ_1 et Δ_3-méthylcyclohexènes, Δ_1 et Δ_3-menthènes, Δ_1 et Δ_3-diméthylcyclohexènes montre que la présence des groupes méthyle augmente la différence correspondant à l'emplacement de la double liaison. Les valeurs des pouvoirs rotatoires des diastéréomères, bornéol et isobornéol, bornylamine et isobornylamine, indique que l'influence des groupes OH et NH_2 sur le pouvoir rotatoire du squelette hydrocarboné n'est pas très grande; le pouvoir rotatoire de l'hydrocarbure est exactement la moyenne des pouvoirs rotatoires des deux alcools diastéréomères, pour le camphane, le tricyclène, le fenchane et le pivane, mais non pour le camphénilane; d'autre part il paraît difficile d'attribuer une influence bien déterminée à l'hydroxyle se trouvant sur le C asymétrique; l'introduction d'un groupe méthyle sur l'oxhydrile ne modifie pas sensiblement le pouvoir rotatoire. Les différences des pouvoirs rotatoires des 4 menthols et menthylamines diastéréomères sont dues principalement à l'orientation différente des groupes méthyle et isopropyle l'un par rapport à l'autre. — On a déterminé les pouvoirs rotatoires de : *l*-menthol, *d*-néomenthol, *d*-isomenthol, néoisomenthol, *l*-bornéol, isobornéol, α-fenchol, *l*-α-fenchol, hydrate de camphène, méthylcamphénilol, isocamphanols, camphénilol, *trans*-β-hydrindanol, *d*-butanol-2, *d*-*ac*-tétrahydro-β-naphtol et oxalate neutre d'isobornéol, F. 117°, dans divers solvants, éther, alcool, tétrahydrofuran, cyclohexane, cyclohexène, chlorure de cyclohexyle, dioxane, benzène, CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_5Cl, benzonitrile, CS_2, pyridine, nitrobenzène, anisol, tétraline, acide acétique. On peut distinguer deux influences du solvant, l'une sur les bandes d'absorption, l'autre sur la forme de la molécule. Les variations de pouvoir rotatoire avec le solvant ne tiennent ni à un déplacement de la bande d'absorption de l'hydroxyle ni à un changement de son intensité; pour les alcools sans empêchement stérique, l'influence du solvant et de la concentration sont très faibles, on constate une légère influence de la concentration dans le cas du bornéol et du menthol; le pouvoir rotatoire de l'isobornéol augmente notablement avec l'accroissement de la concentration. Les pouvoirs rotatoires des alcools terpéniques sont assez différents dans C_6H_6 et dans le cyclohexane. Les influences du solvant et de la concentration sont plus prononcées dans le cas des alcools ayant un empêchement stérique. Les pouvoirs rotatoires dans la tétraline sont approximativement la moyenne de ceux observés dans le benzène et dans le cyclohexane. Les pouvoirs rotatoires des alcools sont en général les plus élevés dans les solvants qui sont des donneurs ou des accepteurs de proton.

Sur la camphenilone, l'hydrate de camphène et le méthylcamphenilol; HUCKEL W., DOLL W., ESKOLA S. et WEIDNER H. (*Ann.*, 1941, 549, 186-208). — Étude des pouvoirs rotatoires de la camphénilone, de l'hydrate de camphène, du méthylcamphénilol et de leurs dérivés dans divers solvants. L'hydrate de camphène et le méthylcamphénilol sont légèrement associés avec le solvant dans C_6H_6 et dans le cyclohexane; l'association du méthyl-camphénilol étant plus prononcée dans le cyclohexane. La polarisation diélectrique du méthylcamphénilol dans le cyclohexane est plus prononcée que celle de l'hydrate de camphène. La comparaison des pouvoirs rotatoires de la camphénilone, de la fenchone et de leurs dérivés indique une grande influence du groupe méthyle sur le pont.

Études sur les matières végétales volatiles. X. Sur les vétivones, constituants odorants des essences de vétiver; ST. PFAU A. et PLATTNER PL. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 640-654). — L'odeur des essences de vétiver est due principalement à un groupe de cétones sesquiterpéniques $C_{15}H_{24}O$ bicycliques, α-éthyléniques. Ces cétones ont pu être isolées par cristallisation fractionnée de leurs semicarbazones. On a obtenu jusqu'à présent une semicarbazone lévogyre [α] = — 71°, F. 228°-229° et un groupe de semicarbazones dextrogyres dont la moins soluble dans l'alcool a $[\alpha]_D$ = + 316°, F. 210°-212° (décomposition). La cétone obtenue à partir de la semicarbazone lévogyre a été appelée β-vétivone, celle obtenue à partir de la semicarbazone $[\alpha]_D$ = + 316° α-vétivone et le mélange des cétones régénérées des semicarbazones résiduaires et renfermant encore des α et β-vétivones a reçu provisoirement le nom d'isovétivones. La *β-vétivone* F. 44°-44°,5, $[\alpha]_D^{20}$ = — 24°,1 se résinifie lentement au contact de l'air. En décomposant la semicarbazone de la β-vétivone par chauffage dans le vide avec HOK et un peu de SO_4Cu, on obtient un sesquiterpène $C_{15}H_{24}$ $Eb_{7,5}$ = 110°-112°, d_4 = 0,9244, n_D^{20} = 1,5116. En traitant la β-vétivone par l'isopropyle d'aluminium, on obtient un peu d'hydrocarbure $C_{15}H_{24}$ $Eb_{8,5}$ = 110°, d_{20} = 0,9277, n_D^{20} = 1,5225 et du *β-vétivol* $C_{15}H_{26}O$, $Eb_{9,5}$ = 129°-132°, d_4 = 0,9956, n_D^{20} = 1,5277. La réduction de la β-vétivone par l'alcool et Na donne un *β-dihydro-vétivol* F. 103°,5 qui est différent de celui obtenu par hydrogénation catalytique. Le *β-dihydro-vétivol* obtenu dans ce cas, F. 107°, est constitué par un seul stéréoisomère tandis qu'avec le Na, on obtient un mélange complexe. Le β-dihydro-vétivol F. 107° donne un *dinitrobenzoate* F. 121°. Si au cours de l'hydrogénation catalytique en présence de Ni, on ne laisse absorber que l'équivalent d'une molécule de H_2, on obtient un mélange de 25 0/0 de β-vétivone inaltérée, 50 0/0 de *β-dihydro-vétivone* (*dérivé dibenzylidénique* F. 130°,5-131°,5) et 25 0/0 de β-dihydro-vétivol. L'hydrogénation du β-dihydro-vétivol ou de la β-vétivone par H_2 en présence de Pt donne le *β-tétrahydro-vétivol* Eb_4 = 140°, F. 76°-76°,5. L'oxydation de ce composé par CrO_3 dans CH_3CO_2H à 50 0/0 donne la *β-tétrahydro-vétivone* F. 37°,5-38° (*dérivé dibenzylidénique* F. 101°,5-102°).

(Français.)

Synthèse totale de la pinocamphone, de l'acide pinonique et de l'α-pinène; KOMPPA G., KLAMI A. et KUVAJA A. M. (*Ann.*, 1941, 547, 185-194). — La verbanone est transformée par NH_2Na en dérivé sodé puis par addition de CO_2 en *acide verbanone-carbonique* (I), F. 101°-102° (il se forme



en même temps un produit azoté $C_{10}H_{17}O_2N$, F. 170°-172°), réduit électrolytiquement en *acide verbanol-carbonique*, F. 144°-145°; ce dernier est déshydraté par l'anhydride acétique en *acide d.δ-pinène-carbonique*, F. 123°, α_D = + 10,56, *chlorure d'acide*, huile, Eb_7 = 112°-115°, *amide*, F. 142°, cet acide est transformé par déc. de son azide en *l-pinocamphone* (II), Eb = 212°-214°, *semicarbazone*, F. 226°-228°; cette pinocamphone est oxydée par MnO_4K en *acide pinonique* F. 103°, *semicarbazone* F. 203°-204°, qui conduit à l'α-pinène par la méthode de Ruzicka (*Helv. chim. Acta*, 1920, 3, 756; 1921. 4, 666; 1924, 7, 489). D'autres recherches synthétiques, non poursuivies, ont conduit à préparer : le *d.l-aminoverbanol*, F. 124°, par hydrogénation catalytique sur Pt O_2, de l'isonitrosoverbanone, *chlorhydrate*, F. 253°, *chloroplatinate*, F. 255° (déc.), *dérivé acétylé*, F. 110°-114°, on a aussi obtenu un aminoverbanol isomère dont le *chlorhydrate*, F. 261°; la *d.l-iodoverbanone*, huile, la *d.l-bromoverbanone*, Eb, = 100°-115°, régénérant la verbanone par action de HOK alcoolique, et le *d.l-chloroverbanol*, $Eb_{7,5}$ = 119°-124°.

Sur la connaissance des triterpènes XLVI. Cétodérivés et oxydes de la série des α et β-amyrines; RUZICKA L., MULLER G. et SCHELLENBERG H. (*Helv. Chem. Acta*, 1939, 22, 758-766). — L'oxydation de l'acétate de β-amyrine en solution dans CH_3CO_2H par CrO_3 donne l'*acétate de céto-β-amyrine*, F. 264°-265°. L'oxydation du benzoate de β-amyrine dans les mêmes conditions donne le *benzoate de céto-β-amyrine* F. 261°. La saponification de ces deux composés donne la *céto-β-amyrine* F. 230°-231°, $[\alpha]_D$ = + 102° ($CHCl_3$). Par chauffage prolongé de la céto-β-amyrine avec un alcali, on obtient le composé $C_{30}H_{48}O_2$, F. 247°-248°, $[\alpha]_D$ = + 81°,5. L'étude du spectre d'absorption de la céto-β-amyrine montre que c'est une cétone α-β non saturée. L'étude du soi-disant " oxyde de β-amyrine " obtenu par l'action de H_2O_2 sur l'acétate de β-amyrine et saponification du composé obtenu F. 207°-208° ou par l'action de l'acide perbenzoïque sur la β-amyrine montre que son spectre d'absorption présente un maximum à 2.900 Å (log ε = 1,4). Ce composé doit être en fait désigné par le nom de "*célodihydro-β-amyrine*". Les auteurs ont déterminé les spectres d'absorption des composés suivants : dioxyde de β-amyrilène, oxyde de β-hydro-amyrilène, oxydes d'α-amyrilène (F. 173° et 133°) et oxyde d'α-cholestène. Les résultats obtenus montrent que dans la série de l'amyrine, les groupements oxydes sont stables seulement dans le noyau A et que dans le noyau C, ils se transforment en groupements cétoniques. L'α-amyrone a été obtenue par l'action de CrO_3 sur l'α-amyrine en solution dans CH_3CO_2H, F. 125°-126°. Ce composé a été

transformé en semicarbazone F. 204°-205°. En chauffant cette semicarbazone avec l'alcoolate de Na en tube scellé, on obtient l'α-amyrène F. 124°. — **XLVII. Sur l'introduction de nouvelles doubles liaisons dans la série des α- et β-amyrines;** ID. (*Ibid.*, 767-777). — En chauffant la céto-β amyrine avec un gros excès de $IMgCH_3$, on obtient un produit gélatineux qui, après acétylation, donne l'*acétate de méthyl-déhydro-β-amyrine* $C_{31}H_{51}O_2$, F. 225°-226°, $[\alpha]_D = +133°$ ($CHCl_3$), bande d'absorption à 2.400 Å. En traitant de la même façon la céto-α-amyrine par $IMgCH_3$, on obtient la *méthyl-déhydro-α-amyrine* $C_{31}H_{50}O$, F. 148°-152° dont l'*acétate* fond à 228°-230°, $[\alpha]_D = 144°$ ($CHCl_3$), bande d'absorption à 2.400 Å. Ces deux composés peuvent aussi être obtenus par l'action de $IMgCH_3$ sur l'acétate de céto-α-amyrine. L'oxydation de l'acétate de β-amyrine par SeO_2 donne l'*acétate de déhydro-β-amyrine* F. 228°-229°, $[\alpha]_D = -62°$ ($CHCl_3$). En oxydant le benzoate de β-amyrine par SeO_2, on obtient le *benzoate de déhydro-β-amyrine* F. 249°-250°. La saponification de l'acétate ou du benzoate précédent conduit à la *déhydro-β-amyrine* F. 228°-229°, $[\alpha]_D = -72°$. En oxydant le β-amyrène par SeO_2, on obtient le *déhydro-β-amyrène* F. 218°-219°. La déshydrogénation partielle du benzoate de β-amyrine avec S donne le composé $C_{31}H_{44}OS$ F. 201° qui, acétylé, donne $C_{33}H_{46}O_2S$, F. 199°-200°. L'oxydation de ce composé par MnO_4K donne une dioxycétone $C_{30}H_{44}O_3$ F. 281°-282° dont le dérivé acétylé traité par CrO_3 donne une acétyl-lactone $C_{33}H_{46}O_4$ F. 278°-279°. Les courbes d'absorption de ces composés ont été déterminées. — **XLVIII. Sur les produits d'oxydation du lupéol et des esters du lupéol avec l'acide monoperphtalique et avec le dioxyde de sélénium;** RUZICKA L. et ROSENKRANZ G. (*Ibid.*, 778-788). — En traitant le lupéol par l'acide monoperphtalique, on obtient l'*oxyde de lupéol* F. 193°-197°, $[\alpha]_D = +8°,83$ ($CHCl_3$). L'oxydation de l'acétate de lupéol par l'acide monoperphtalique donne l'*oxyde de l'acétate de lupéol* F. 226°-230°, $[\alpha]_D = +24°$ ($CHCl_3$). La saponification de ce composé en milieu alcalin ou acide donne le *lupanalol* F. 173° (*oxime* F. 221°-222°). L'acétylation du lupanalol par $(CH_3CO)_2O$ dans la pyridine donne un *acétate* $C_{32}H_{52}O_3$, F. 223°-226°. Ce composé est un isomère de l'oxyde de l'acétate de lupéol mais au lieu de donner le spectre d'absorption d'un oxyde comme celui-ci, il donne le spectre caractéristique d'un aldéhyde. L'oxydation de l'oxyde de l'acétate de lupéol par CrO_3 donne l'*acide acétyl-iso-lupanol* $C_{32}H_{52}O_4$ F. 290°-291° qui est un isomère de l'acide F. 301°-303° obtenu en oxydant l'acétate de lupéol par CrO_3 et un composé neutre F. 267°-268° identique à celui obtenu dans l'oxydation de l'acétate de lupéol. L'oxydation de l'acétate de lupéol avec SeO_2 dans $(CH_3CO)_2O$ donne un *diol-diacétate* $C_{34}H_{54}O_4$ F. 178°-179° qui traité par HOK alcoolique est transformé en *lupène-diol* $C_{30}H_{48}O_2$ F. 227°,5-228°,5. L'oxydation du benzoate de lupéol par SeO_2 dans C_6H_5 donne le *benzoate de céto-lupéol* $C_{37}H_{52}O_3$ F. 268°,5 qui, saponifié, donne le *céto-lupéol* $C_{30}H_{48}O_2$. Les spectres d'absorption de ces composés ont été déterminés.

(Allemand.)

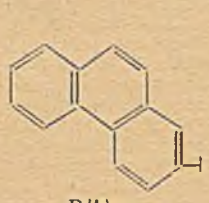
Sur la connaissance des triterpènes. L. Transformation de l'acide β-boswellinique en α-amyrine; RUZICKA L. et WIRZ W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 948-951). — Par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide acétyl-β-boswellinique, on obtient le *chlorure* de cet acide, F. 193°. En hydrogénant ce chlorure d'acide en solution dans le toluène en présence du catalyseur $Pb.SO_4Ba$, on obtient l'*aldéhyde acétyl-β-boswellinique* à l'état impur. Cet aldéhyde a été caractérisé par son *oxime* F. 226° et sa *semicarbazone* F. 281°-284° avec décomposition. En chauffant cette semicarbazone à 200° avec C_6H_5ONa, on obtient l'α-amyrine.

(Allemand.)

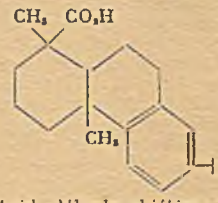
Contribution à l'étude de l'acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$; LOMBARD R. (*C. R.*, 1941, **213**, 793-796). — L'acide déhydroabiétique :

$C_{20}H_{28}O_2$, F. 173°, $[\alpha]_{578} = +62°$

(ester méthylique F. 59°, $[\alpha]_{578} = +62°$) est le constituant fondamental des acides pyroabiétiques. On l'obtient aussi par l'oxydation de l'acide abiétique par SeO_2 en milieu alcoolique. L'auteur l'a encore préparé en déshydrogénant l'acide abiétique par le soufre à 230°. Cet acide déhydroabiétique fixe 6 H par hydrogénation sous pression en présence de Pt en donnant un produit de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = +41°$ après purification. Les trois doubles liaisons sont beaucoup moins réactives que celles de l'acide abiétique : contrairement à celui-ci, l'acide déhydroabiétique ne fixe pas H_2 sous pression en présence de C palladié, ne décolore pas MnO_4K à froid, ne donne pas la réaction de Libermann, ne s'oxyde pas à l'air, ne se combine pas à l'anhydride maléique à 200°. L'oxydation manganique, conduite parallèlement sur les deux acides, fait admettre l'existence dans l'acide déhydroabiétique, qui a le noyau du rétène, d'un noyau aromatisé, ce qui conduit à la formule.

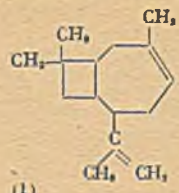


Rétène.

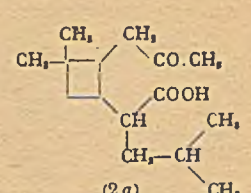


Acide déhydroabiétique.

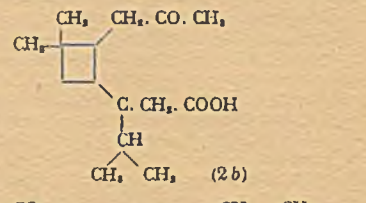
Contribution à la connaissance des sesquiterpènes (43e com.). Constitution du mélange du caryophyllène. Dégradation du dihydrocaryophyllène; RUZICKA L., HUBER K., PLATTNER Pl. A., DESHAPANDE S. S. et STUDER S. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 716-727). — Des recherches de dégradation il résulte qu'au moins partiellement il y a dans le mélange du caryophyllène un composé heptacyclique répondant à la formule de Rydon (*Journ. Chem. Ind., Chem. et Ind.*, 1938, p. 57-123). Le dihydrocaryophyllène Eb_{12} : 122°-123°; $n_D^{20} = 1,4820$; $a^{10} = 0,8783$ α_D — 14° est obtenu par hydrogénation (Ni-Raney) du caryophyllène. Il est oxydé par O_3 en un acide cétonique $C_{15}H_{24}O_3$ (la formule dérivant de celle proposée par Ruzicka (*Journ. Chem. Ind., Chem. et Ind.*, 1935, 54, 509 (2_b)) qui est à son tour dégradé en un diacide $C_{14}H_{24}O_4$ au moyen de BrONa (dianilide, F. 188°). Le diacide (sans doute mélange d'isomère) est cyclisé en passant par son sel de Th, en une cétone $C_{13}H_{22}O$, dont on peut isoler deux semicarbazones A, F. 188°-190° et B, F. 145°. La cétone B doit contenir une cétone α-β non saturée. La cétone A est transformée en dérivé oxyméthylénique puis oxydé par O_2 puis CrO_3 en un diacide $C_{13}H_{22}O_4$. Celui-ci peut encore, par l'intermédiaire de son sel de thorium, donner une nouvelle cétone cyclique, $C_{12}H_{20}O$ (3 ou 4) justifiant la formule de Ryden (semicarbazone, F. 153°-156°,5). L'hydrogénation de la semicarbazone, qui n'exige qu'une molécule de H_2 (produit d'hydrogénation, F. 113°-114°) ainsi que son spectre d'absorption prouve que le cycle à quatre chaînons n'a pas été rompu au cours de la pyrolyse. L'acide bromocaryophyllénique est également cyclisé en une cétone bicyclique par pyrolyse de son sel de Th. La semicarbazone F. 184°-185° est hydrogénée pareillement par une molécule de H_2, F. 172°-174°.



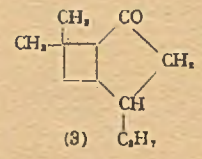
(1)



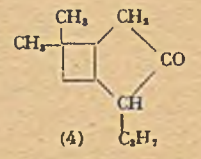
(2a)



(2b)



(3)

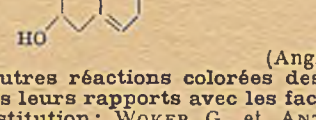


(4)

Le déhydrocaryophyllène est oxydé par SeO_2 en un dihydrocaryophyllénol qui serait un alcool secondaire qui, par oxydation à O_3Cr, donne une cétone α-β non saturée (semi-carbazone, F. 243°).

(Allemand.)

Marche anormale de l'oxydation d'une méthylcétone avec l'hypoiodite (Transformation de l'acétate de prégnénolone en acide oxy-3-étiocholèn-5-ique); GOLDSCHMIDT St., MIDDELBEEK A. et BOASSON E. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941. **60**, 209-212). — Bien que la réaction d'une méthylcétone $RCOCH_3$ avec l'hypoiodite conduise généralement à la formation de l'acide RCOOH et d'iodoforme on a, dans le cas de certaines cétones de la série des stéroïdes, obtenu la formation d'un acide cétonique. En traitant l'acétate de prégnénolone par l'hypoiodite, on obtient un *acide* F. 201° qui donne une *dinitro-phénylhydrazone*, F. 252°-253° et un *ester méthylique*, F. 152°-154°. En traitant cet acide par H_2O_2 et en acétylant le produit de la réaction, on obtient l'*acide acétoxy-3-étiocholénique-5*, F. 236°-238°. Ces faits montrent que l'acide F. 201° est l'acide oxy-3-étiocholèn-5-yl-glyoxylique-17 et a la structure suivante :



(Anglais.)

Autres réactions colorées des stérols dans leurs rapports avec les facteurs de constitution; WOKER G. et ANTENER I. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 666-672). — Étude des réactions colorées données par la digitoxigénine et la gitoxigénine avec le furfurol et SO_4H_2 concentré et avec SO_4H_2 concentré seul. Les auteurs cherchent à établir le rôle joué par le nombre et la position des groupements hydroxyles dans l'apparition de ces réactions colorées.

(Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. La fixation de l'oxygène à la $\Delta_{4,11}$-acétoxy-21-pregnadiénone-(3); RUZICKA L. et MULLER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 755-757). — La vinyl-17-testostérone F. 140° peut être obtenue avec un rendement de 90 0/0 par l'hydrogénation

catalytique de l'éthinyl-17-testostérone en présence d'un catalyseur Pd-CO_3Ca. Ce composé est transformé facilement en $\Delta_{4,17}$-acétoxy-21-prégnadiènone-(3). En traitant la $\Delta_{4,17}$-acétoxy-21-prégnadiènone-(3) par l'acide monoperphtalique, il se forme la Δ_4-*acétoxy-21-oxydo-17.20-prégnénone-(3)* F. 125°. Par l'action du tétroxyde d'osmium sur la $\Delta_{4,17}$ acétoxy-21-prégnadiènone-(3), on obtient la Δ_4-*trioxy-17*(β), *20, 21-prégnénone-(3)* F. 190°.

(Allemand.)

Sur les stéroïdes XXI aldéhydes α.β-non saturés de la série du prégnène; Miescher K., Wettstein A. et Scholz C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 894-907). — Le $\Delta_{4,6}$; $_{17,20}$-*prégnadiènone-3-al-21* a été obtenu de deux façons différentes: 1° Par oxydation du $\Delta_{4,6}$; $_{17,20}$-prégnadiènone-3-ol-21 à froid par une solution aqueuse de $Cr_2O_7K_2$ et SO_4H_2; 2° à partir de l'allyl-17-testostérone: le mélange de $\Delta_{4,6}$-méthylol-21-prégnènone-3-diolène-17-21 isomères obtenu par action du tétroxyde d'osmium sur l'allyl-17-testostérone traité par l'acide periodique donne le $\Delta_{4,6}$-*prégnénone-3-ol-17-al-21*, F. 149°-151°. En distillant ce composé sur SO_4Cu anhydre, on obtient le $\Delta_{4,6}$; $_{17,20}$-*prégnadiènone-3-al-21* F. 149°-152°, $[\alpha]_D^{18} = +141°,5$ (alcool absolu) (*disemicarbazone* se décompose au-dessus de 370°). Cet aldéhyde donne une coloration rouge avec le dioxy-1.4-naphtalène; il réduit à froid NO_3Ag ammoniacal. En chauffant à 100° une solution de cet aldéhyde dans le toluène et en faisant passer un courant d'air dans la solution, il se forme l'*acide* $\Delta_{4,6}$; $_{17,20}$-*prégnadiènone-3-oïque-21* F. 265°-267° avec décomposition. Cet acide traité par le diazométhane donne *l'ester méthylique* F. 152°-154°. En chauffant une solution de $\Delta_{4,6}$-prégnènone-3-ol-17-al-21 avec CH_3CO_2H et $(CH_3CO)_2O$, il se forme la $\Delta_{4;16;20}$-*acétoxy-21-prégnatriènone-3* F. 192°-194° que l'on obtient aussi en traitant de la même façon le $\Delta_{5,6}$; $_{17,20}$-prégnadiènone-3-al-21. *Le* $\Delta_{4,6}$; $_{17,20}$-*acétoxy-3t-prégnadiènal-21* a été obtenu de deux façons différentes: 1° On traite le monoacétate-3 du $\Delta_{5,6}$-allyl-17-androstène-diol-3t-17 par Br_2, puis la solution obtenue est traitée par O_2; 2° on fait agir sur le monoacétate-3 de l'allyl-androstènediol le tétroxyde d'osmium. On obtient un mélange de $\Delta_{5,6}$-méthylol-21-prégnènetriol-3t, 17, 21 qui traité par l'acide periodique donne le $\Delta_{5,6}$-prégnène-diol-3t-17-al-21. Ce composé est acétylé et le monoacétate obtenu chauffé avec CH_3CO_2H donne le $\Delta_{5,6}$; $_{17,20}$-*acétoxy-3t-prégnadiènal-21* F. 185°-187° (*semicarbazone* F. 245°-246°).

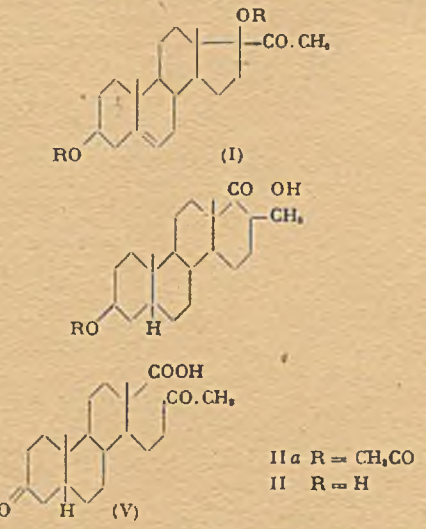
(Allemand.)

Sur les stéroïdes XXII. Epimères-17 du méthyl-androstène-diol et de la méthyl-testostérone; Miescher K. et Klarer W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 962-969). — Les auteurs ont réussi à isoler des eaux-mères provenant de la transformation de la *t*-déhydro-androstérone par cristallisations répétées de la fraction non cétonique après séparation de la déhydro-androstérone non transformée avec la semicarbazide le *17-isométhylandrostènediol* (méthyl-17-Δ_5-androstène-3t, 17 C-diol) F. 203°-204° (*acétate-3* F. 160°-161°), $[\alpha]_D^{21} = -81°$ (alcool). En traitant ce composé par un mélange de toluène et de cyclohexanone en présence d'isopropylate de Al, on obtient la *17-isométhyltestostérone* (17-méthyl-Δ_4-androstène-3-one-17C-ol) F. 182°-183° (*semicarbazone* F. 220°-222° avec décomposition). En chauffant la 17-isométhyltestostérone ou la 17-méthyl-testostérone avec SO_4Cu dans le vide, on obtient dans les deux cas la même *cétone* F. 135°-136° (*semicarbazone* F. 230° avec décomposition). En traitant cette cétone par le tétroxyde d'osmium il se forme un *céto-3-diol*, F. 238°.

(Allemand).

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (52° com.) et sur les constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (24° com.). Sur la constitution des cétones qui se forment par traitement des dérivés de l'éthynyl-17 hydroxy-17 androstane avec l'acide acétique en présence d'oxyde de mercure et de fluorure de bore; Ruzicka L., Gatzi K. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 626-640). — Dans un précédent mémoire, Ruzicka et Meldahl (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1760) ont admis que le traitement de l'éthynylandrostènediol par l'anhydride et l'acide acétique en présence de OHg et de fluorure de bore donnait naissance au composé I. Soumettant à la même réaction l'éthynyl-17 androstane-diol-(3-trans-17-α) on n'obtient pas comme le voudrait l'analogie la substance L de la corticosurrénale. On prépare ainsi une dihydroxycétone qui, par oxydation à O_3Cr, fournit un monoacide à même nombre de C. On expliquera cette propriété en lui attribuant, à titre d'hypothèse, la formule II, comme la plus satisfaisante.

Le monoacétate-3 d'éthynyl-17-androstanediol-(3.17) traité selon la méthode de Nieuwland donne deux diacétates vraisemblablement isomères. III feuillets, F. 227°-229° et IV aiguilles, F. 222°-224°. Le premier qui prédomine se forme presque uniquement lorsqu'on traite le diacétate d'éthynyl androstane diol, et il s'obtient encore lorsqu'on hydrogène en présence de Pt le diacétate de Ruzicka et Meldahl (*loc. cit.*), fait qui est en faveur d'une similitude de constitution. Le diacétate III est stable vis-à-vis de H_2 comme de O_3Cr. Par saponification il donne la dihydroxycétone II, tables allongées, F. 305-306°, qui est acétylé en un monoacétate (II), aiguilles, F. 244°-244°,5, mais ne redonne pas le diacétate III. H_2 par hydrogénation catalytique suivie d'acétylation livre un mono et un diacétate d'un triol F. 251°-251°,5 et 263°,5-264° qui n'est pas oxydé à O_3Cr (triol, F. 303°-305°). La cétone II est oxydée par O_3Cr en un acide dicétonique (V) $C_{21}H_{28}O_4$, F. 222°-226° (la formule $C_{23}H_{30}O_4$ n'est pas complètement exclue), le triol donne le même acide

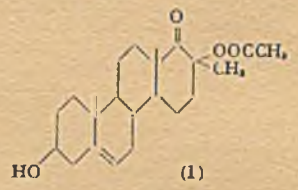


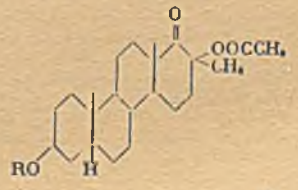
et le monoacétate II_a un acide F. 115°-117° (ester méthylique, F. 106°, semicarbazone de cet ester, F. 228°-232°). Le diacétate IV fournit une déhydroxycétone, F. 205°-206°, acétylé en diacétate prismes 161°-162°, qui, après hydrogénation et acétylation, se transforme en triacétate, F. 204°-205° saponifié en un triol, F. 298°-300°. La dihydroxycétone, de même que le triol traitée par O_3Cr en milieu CH_3CO_2H, sont oxydés en un acide, F. 283-292°, et en une substance neutre, F. 203°-205°.

(Allemand.)

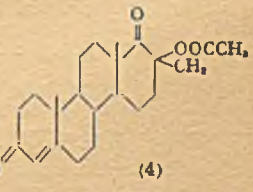
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (53e com.). L'hydratisation des dérivés hydroxy-17 éthynyl-17 des séries de l'androstane et de l'androstène; Ruzicka L., Goldberg M. W. et Hunziker F. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 707-716). — Par action d'une solution alcoolique ou dans l'acétate d'éthyle mercurique, sur les dérivés hydroxy-17 éthynyl-17 de l'androstène et de l'androstane, puis scission ménagée du sel de Hg au moyen de H_2S, on n'obtient pas un énol acétate, mais comme par l'application de la méthode de Nieuwland aux mêmes cas il y a une transposition (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 626) et l'on obtient des hydroxycétones avec un cycle différent.

Que l'on parte du dérivé hydroxy-17 éthynyl-17 ou acétoxy-17 éthynyl-17, il se forme les mêmes acétoxy-cétones. L'identité de ces corps avec ceux obtenus par la méthode au fluorure de bore est prouvée par la similitude de leurs propriétés physiques et de celles de leur dérivés. Le Δ_5-éthynyl-17 androstènediol-3 trans, 17 donne l'acétate de la dihydroxycétone (1), F. 221°-222°; l'éthynyl-17 androstanediol-3-trans, 17 celui de la déhydroxycétone (2), F. 202°-204°; le diacétate de l'éthynyl-17 androstanediol-3-trans, 17, le diacétate (3), F. 227°-229°;





(2) R = H
(3) R = $CH_3.CO$

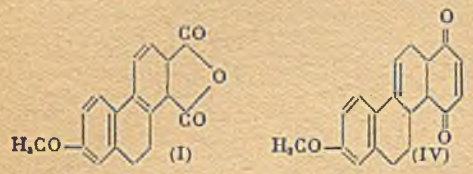


l'éthynyl-17 testostérone et son acétate l'acétoxydicétone (4), F. 198°-200°

(Allemand.)

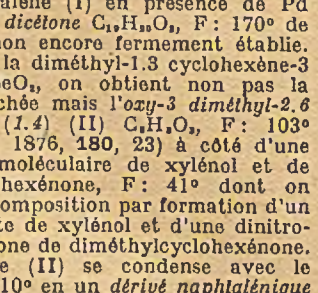
Synthèses dans la série hydroaromatique III; Dane E., Höss O., Eder K., Schmitt J., Schön O. (*Ann.*, 1938, 536, 183-196). — L'éthynyl-1 méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène (*Ann.*, 1937, 532, 29-39) donne avec l'anhydride maléique un produit d'addition (I) dont la constitution est établie par sa déshydrogénation (Pt à 280°) en anhydride méthoxy-7 phénanthrène dicarbonique-1.2 (II) (Cohen, *J. chem. Soc.*, 1936, p. 52). On peut d'autre façon déshydrogéner le produit (I) par chauffage avec la quinone dans l'anisol en *anhydride méthoxy-7 dihydro phénanthrène dicarbonique-1.2* (III) F :221°-221°,5 *diacide correspondant* F : 221°, *ester diméthylique* F : 138°. L'anhydride (III) est réduit (Pd) en *anhydride méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthr ne dicarbonique-1.2* F : 222°. On peut déshydrogéner de même avec la quinone le bis (methoxy-6 dihydro-3.4 naphtyl 1.1') acétylène en *bis* (*méthoxy-6 naphtyl-1.1'*) *acétylène* $C_{34}H_{34}O_2$, F : 195°

que l'on peut aussi réduire (Pd) en *bis (méthoxy-6 naphtyl-1.1')éthane* $C_{24}H_{22}O_2$, F : 154°. Le composé (IV) d'addition diénique de la quinone et de l'éthynyl-1 méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène fixe 2H par réduction (Pd) dans l'anisol et fournit le *méthoxy-10 dicéto-3.6-dodécahydrochrysène* (V) $C_{19}H_{24}O_3$.



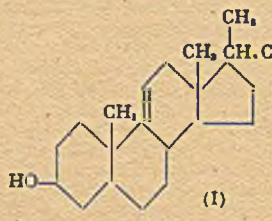
F : 145°. Si la réduction est faite avec PtO_2 le groupe méthoxy est remplacé par H dans le *composé* $C_{18}H_{22}O_2$, F : 183°. Le composé (V) est plus complètement réduit par PtO_2 en *méthoxy-10 dioxy-3.6 'dodécahydrochrysène* $C_{19}H_{30}O_3$, F : 163°, *diacétate* $C_{23}H_{34}O_5$, F : 153°, ce dernier traité avec BrH dans CH_3CO_2H donne le *méthoxy - 10 octahydrochrysène* $C_{19}H_{32}O$, F : 148°. Une autre synthèse diénique effectuée avec l'ester propiolique et l'éthynyl-méthoxy-dihydro-naphtalène fournit un mélange d'*acide méthoxy-7 dihydro-9.10 phénanthrène carbonique-2* (VI) $C_{18}H_{18}O_3$, F : 206 *ester méthylique* $C_{19}H_{20}O_3$, F : 86° et d'*acide méthoxy-7 dihydro-9.10 phenanthrène carbonique-1* F : 152°. L'acide (VI) est déméthoxylé par BrH dans CH_3CO_2H en *acide oxy-7-dihydro-9.10 phénanthrène carbonique-2* $C_{15}H_{12}O_3$, 1/2 CH_3OH, F : 246°, *ester éthylique* $C_{17}H_{16}O_3$, F : 146°, *ester méthylique* $C_{16}H_{14}O_3$, F : 167°. L'acide (VI) est déshydrogéné (Se) à 300° en *méthyl-2 méthoxy-7 phénanthrène* $C_{16}H_{14}O$, F : 143°-144°, et après coupure du groupe OCH_3 on obtient le *méthyl-2 oxy-7 phénanthrène* $C_{15}H_{12}O$, F : 146°. Si l'on effectue la déshydrogénation de (VI) avec la quinone à 200°, on obtient l'*acide méthoxy-7 phénanthrène carbonique-2, ester méthylique* $C_{17}H_{14}O_3$, F : 134°. Enfin la condensation de la cyclopentadione-1.2 avec l'acétylène en *éthynyl-1 oxy-1-cyclopentanone-2*, $C_7H_8O_2$ $E_{0,1}$ à 50° et celle de la méthyl-cyclopentadione avec l'acétylène en *éthinyl-1 oxy-1 méthyl-3 cyclopentanone-2* peuvent servir de base à la préparation d'autres phénanthrènes. En même temps, les auteurs ont préparé le *diméthylester de l'acide oxy-7 octahydro phénanthrène dicarbonique-1.2* $C_{18}H_{32}O_5$, F : 174°-175°.

Synthèses dans la série hydroaromatique IV; Dane E. et Schmitt J. (*Ann.*, 1938, **536**, 196-204. — Les doubles liaisons voisines de 2 g carbonyles conviennent particulièrement aux synthèses diéniques. Ainsi la méthylcyclopentène dione-2.3 est condensée avec l'éthynyl-1 methoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène (I) en présence de Pd et H_2 en une *dicétone* $C_{19}H_{20}O_2$, F : 170° de constitution non encore fermement établie. Si l'on oxyde la diméthyl-1.3 cyclohexène-3 one-5 avec SeO_2, on obtient non pas la dicétone cherchée mais l'*oxy-3 diméthyl-2.6 benzoquinone (1.4)* (II) $C_8H_8O_2$, F : 103° (Fittig, *Ann.*, 1876, **180**, 23) à côté d'une combinaison moléculaire de xylénol et de diméthylcyclohexénone, F : 41° dont on peut fixer la composition par formation d'un dinitrobenzoate de xylénol et d'une dinitrophenylhydrazone de diméthylcyclohexénone. Cette quinone (II) se condense avec le butadiène à 110° en un *dérivé naphtalénique*



(III) $C_{12}H_{14}O_2$, F : 120°, que l'on peut réduire (Pd) dans le cyclohexane, par fixation de 2H et avec le composé (I), en un *dérivé chrysénique* $C_{31}H_{34}O_4$. F : 167°,5, de constitution non encore définie.

Contribution à l'étude de la Zymostérine; Wieland H., Rath F. et Benend W. (*Ann.*, 1941, **548**, 19-33). — Les rapports de la zymostérine avec le cholestérol conduisent à la représenter par la formule (I).



L'ozonolyse de la zymostérine, F. 108°-110°, *acétate*, F. 106°-108°, *benzoate*, F. 126°-128°, donne de l'acétone; l'hydrogénation du benzoate sur PtO_2 conduit à la *dihydrozymostérine* ou *α-zymosténol* $C_{27}H_{44}O$, F. 128°-129°, *benzoate*, F. 140°-142°, *acétate*, F. 128°-129°; l'isomérisation du benzoate d'α-zymostényle par ClH donne un *benzoate de β-zymosténol*, F. 172°-174°, identique avec le benzoate de β-cholesténol, *acétate* correspondant, F. 90-92°, et du *benzoate de cholestérol*, F. 143°-145°, la proportion de ce dernier augmente lorsqu'on fait agir ClH plus longtemps. La zymostérine est oxydée par la cyclohexanone en présence d'isopropylate d'Al, en *zymostadiénone* $C_{27}H_{42}O$, F. 162°-164°, *semicarbazone*, F. 225° (déc.), et la dihydrozymostérine en *zymosténone* $C_{27}H_{44}O$, F. 124°-125°, *semicarbazone*, F. 243° (déc.).

La constitution de l'ascostérine, de la faecostérine, de l'épistérine et de la néostérine; Wieland H., Rath F. et Hesse H. (*Ann.*, 1941, **548**, 34-49). — L'*ascostérine*, F. 140°-142°, *benzoate*, F. 128°-130°, la *faecostérine*, F. 150°-151°, *benzoate*, F. 144°-146°, l'*épistérine*, F. 150°-151°, *acétate*, F. 160°-162°, sont des stérines isomères $C_{28}H_{46}OH$; dont l'hydrogénation donne de l'α-ergosténol. Par agitation en solution dans l'ester acétique avec Pt finement divisé, le benzoate d'ascostérine est isomérisé en benzoate de faecostérine; l'épistérine n'est pas isomérisée dans les mêmes conditions. L'ozonalyse de la faecostérine et de l'épistérine donne CH_2O, ce qui indique un CH_2, probablement terminal dans la faecostérine, et probablement sur le C qui précède le groupe isopropyle de la chaîne linéaire dans l'épistérine. L'hydrogénation de la *néostérine*, F. 164°-165°, *benzoate*, F. 171°-173° fournit de l'*α-dihydroergostérine*, F. 173°, hydrogénée à son tour en α-ergosténol; l'ozonolyse de la néostérine donne de l'aldéhyde méthylisovalérique.

Contribution à l'étude de la fungistérine et autres constituants des champignons; Wieland H. et Coutelle G. (*Ann.*, 1941, **548**, 270-283). — La *fungistérine*, F. 156°; α_D = — 94°, a été séparée par chromatographie sur Al_2O_3, dans acétone + CH_2O (3 : 1), pyridine, et C_6H_6, de la cérévistérine, F. 254° (déc.) et de la *cérébrine*, F. 142°; on a aussi isolé, au cours de ces séparations, du *squalène* $C_{30}H_{50}$, *hexachlorhydrate*, F. 126°; de l'*octacosane* $C_{28}H_{58}$, F. 61°-62°, de l'*alcool cétylique*, et une *substance* $C_{24}H_{48}O_2$, F. 81°-82°. La fungistérine forme un *acétate* $C_{30}H_{48}O_2$, F. 160°-161°,5, et un *benzoate*, F. 179°; son hydrogénation sur PtO_2, donne, dans l'acide acétique, de l'α-ergosténol, F. 132-133°, et dans l'ester acétique + ClH, de l'ergostanol, F. 141°-142°, *acétate*, F. 145°.

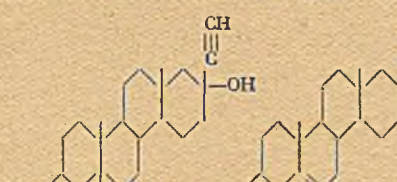
Recherches synthétiques sur la préparation de vitamines antirachitiques; Dimroth K., Dietzel E. et Stockstrom E. (*Ann.*, 1941, **549**, 256-278). — L'*o*-diméthylaminométhylcyclohexanone est condensée avec le dérivé Mg du bromure d'allyle dans l'*alcool* $C_6H_9[CH_2\text{-}N(CH_3)_2]^{(1)}$ $(OH)^{(2)}$ $(CH_2\text{-}CH = CH_2)^{(2)}$, $Eb_{1,5} = 83°\text{-}86°$, dont le *bromure* (Br à la place de OH), traité par HOK solide à 175°, donne le *diène* $C_6H_9[CH_2\text{-}N(CH_3)_2]^{(1)}$ (= CH-CH = CH_2)$^{(2)}$, $Eb_{10} = 126°,5\text{-}128°$; l'iodométhylate de ce dernier, soumis à la dégradation d'Hofmann, donne le *triène* $C_6H_9(= CH)_2$[3] (=CH-CH=CH_2)$^{(2)}$, $Eb_7 = 62°\text{-}63°$, se transformant à 200° en une matière résineuse, fixant 2 O_2 par action de l'acide perbenzoïque ainsi que la vitamine D_2, transformé par chauffage sur Pd à 160°-200° en *o*-propyltoluène. La réaction de Mg sur le bromure de cyclohexylidène-éthyle et l'*o*-diméthylaminométhylcyclohexanone a donné : l'*hydrocarbure* C_6H_{10} = CH-CH_2.CH_2-CH = C_6H_{10}, huile, $Eb_{3,5} = 107°\text{-}108°$, le *sel quaternaire* $C_6H_9(= O)[CH_2\text{-}N(Br)(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}C_6H_{10}]$, F. 234°, le *composé* C_6H_{10}=CH-CH_2-NH(Br) $(CH_3)_2$, F. 207°-208°, également obtenu par action de la diméthylamine sur le bromure de cyclohexylidène-éthyle, du *bromhydrate de diméthylaminométhylcyclohexanone*, F. 163°, et une petite quantité seulement de l'*alcool* attendu $C_6H_9[CH_2\text{-}N(CH_3)_2]^{(1)}$ $(OH)^{(2)}$ $(CH_2\text{-}CH = C_6H_{10})^{(2)}$, huile, $Eb_{0,001} = 108°\text{-}111°$, *acétate*, $Eb_{0,001} = 95°\text{-}100°$; le *bromure* correspondant à cet alcool, traité par HOK, donne le *diène* $C_6H_9[CH_2\text{-}N(CH_3)_2]^{(1)}$ (= CH-CH = C_6H_{10})$^{(2)}$, $Eb_{0,001} = 96°$, dont l'ozonolyse donne de la cyclohexanone, de la diméthylaminométhylcyclohexanone, du glyoxal et de l'acide oxalique; par action de la pyridine sur le même bromure on obtient un *diène isomère* extrêmement instable dont l'une des double-liaisons se trouve probablement dans le noyau; l'*iodométhylate* du diène précédent, F. 177°, soumis à la dégradation d'Hofmann, donne le *triène* $C_6H_9(= CH_2)^{(1)}$ [= CH-CH = C_6H_{10}]$^{(2)}$, dont l'ozonolyse a donné CH_2O et de la cyclohexanone, ce triène forme avec l'anhydride maléique un *produit d'addition* $C_{14}H_{14}O_3$, F. 157°, lequel, chauffé sur Pt à 180°-200°, fournit du naphtalène et de l'acide β-naphtoïque; l'iodométhylate du diène isomère, soumis à la même dégradation, donne un *hydrocarbure* $C_{10}H_{12}$, $Eb_{0,001} = 68°$, ne formant pas de produit d'addition avec l'anhydride maléique, et déc. sur Pt à 180°-200° avec formation de phénanthrène.

Les réactions au furfurol de la vitamine D, et des hormones de la corticosurrénale, du corps jaune, des groupes de l'androstérone et de la testostérone, dans leur rapport avec les facteurs de constitution; Woker G. et Antener I. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 511-519).

Sur les constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (23e com.). Synthèse partielle de la substance J; Sutter M., Meystre C. et Reichstein I. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **21**, 618-625). — Le monoacétate-3 d'alloprégnanediol-(3-β, 17-α) distillé dans un vide poussé en présence de SO_4Cu anhydre, perd OH_2 donnant naissance à une huile incolore, qui est un mélange de substances dont la majeure partie ne possède plus le squelette de l'alloprégnane, par suite de transpositions. Elle contient l'acétoxy-3-β pregnène-17. On a pu en isoler par chromatographie une substance cristalline aiguilles, F. 108°-110°. A partir de l'huile brute par action de O_4Os puis saponification on obtient un

mélange de triols, duquel on peut isoler une petite quantité de diacétate d'alloprégnane-triol-3.17.20 identique à celui de la substance J. Cette synthèse ne permet pas de lever le doute restant sur la configuration des C_{17} et C_{20} (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 546 et 1497). Le produit principal de l'hydroxylation est un triol, F. 195°, dont on obtient par traitement avec l'anhydride acétique dans la pyridine un monoacétate F. 182° 184°, $\alpha_D^{23} = -7°,65$ (acétone) $C_{23}H_{34}O_4$. Le triol oxydé par O_3Cr ne donne pas une androstanedione-3.17 mais un produit neutre, F. 148°-152° écartant l'hypothèse de l'isomérie avec la substance J. On a encore pu isoler en petite quantité deux autres acétates, F. 192° et 160°.

Sur les constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (25e com.). Dérivés de l'allopregnanediol-3.17 appartenant à la série 17-β. Démonstration complémentaire de l'appartenance des substances P et K à la série 17 β; REICHSTEIN T. et MEYSTRE C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 728-741). — La trans-androstérone traitée par C_2H_2 en présence de K donne comme produit principal l'alloprégnyne-20 diol-3.17 de la série 17 α (Ruzicka, *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 1280). Après acétylation et séparation par cristallisation de l'acétate de ce composé, on peut isoler par chromatographie une petite quantité d'acétate-3 d'alloprégnyne-20 diol-3 t,17 β (1) F. 174°-175°, $[\alpha]_D = +27° \pm 6$. On obtient de la même façon, à partir de la trans-déhydroandrostérone, l'acétate-3 de prégnène-5 yne-20 diol-3t, 17 β (2) F. 185°-188° $[\alpha]_D = -26°,3 \pm 2$. Par saponification ces deux acétates livrent les diols correspondants (à 1) F. 228°-229°, (à 2) F. 243°-245°. Par hydrogénation l'un et l'autre donnent naissance à l'acétate d'alloprégnane-diol-3t, 17 β F. 174°-178° $[\alpha]_D = -20° \pm 2$; diol libre F en deux stades, 174° et 187°. Les acétates et les diols donnent avec NO_3Ag ammoniacal le précipité caractéristique du groupe $-C \equiv CH$. Traité par O_3, et après saponification, l'acétate (1) livre l'acide dihydroxy-3t, 17 β étiocholanique F. 163°-268° (déc.). L'identité de cet acide et de ses dérivés (ester méthylique F. 239°-245°, acétate-3 de cet ester, F. 184°-186°) avec les composés correspondants préparés par oxydation à l'aide de l'acide periodique, de la substance P. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1185) complète la démonstration de ce que la substance P appartient à la série 17 β. L'ozonisation de 1 fournit encore l'acétate de *t*-androstérone. Par action de Br_2, de O_3, puis enlèvement de Br_2 par Zn, on prépare à partir de l'acétate (II) d'une part l'acétate-3



de l'acide dihydroxy-3 t, 17 β étiocholénique-5 (ester méthylique, F. 238°-240°) et, d'autre part, l'acétate de *t*-déhydroandrostérone, F. 165°-172°. Les diols de la série 17 β à l'opposé de ceux de la série 17 α donnent, dans des conditions précises (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1185), un précipité avec la digitonine.

(Allemand.)

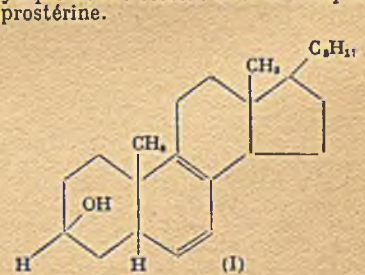
Dérivés de l'acide androstène-5 diol-3.17 acétique-17 et du prégnène-5 triol-3.17.21; REICHSTEIN T., MULLER H., MEYSTRE C. et SUTTER M. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 741-753). — L'acétate de *t*-déhydroandrostérone traité suivant la méthode de Reformatzky donne l'éther éthylique de l'acide androstène-5-diol 3t, 17 acétique-17. L'acide libre F. 246°-247° s'obtient par saponification, il doit appartenir à la série 17 α (monoacétate-3, F. 206°-209°, ester méthylique de l'acide F. 151°-155°, de l'acide acétylé F. 66°-68° et 111°-113°, diacétate F. 210°-211°, ester méthylique F. 110°-112°). L'élimination de OH, par différents agents (SO_2Cl, PCl_5, SO_4Cu) transforme l'ester méthylique de l'acide monoacétylé, après saponification du produit obtenu en pregnadiène-5.17 ol-3-oïque-21, F. 217°-218°. La réduction de l'ester méthylique de l'acide par Na et C_5H_5OH donne, outre le prégnène-5 triol-3.17.21, F. 243° (diacétate, F. 159°), un autre composé de F. 180° (acétate, F. 159°). On prépare un homologue de ce triol par l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'acide ou sur son ester méthylique, on obtient le diphényl-21.21-prégnène-5-triol-3, 17, 21, F. 127°-130°, et en outre la *t*-déhydroandrosténine et le diphényléthylène, ces deux corps s'obtiennent également par ébullition du triol dans CH_3CO_2H. Le triol donne à la température ordinaire et à 100° un dérivé monoacétylé, F. 228°-232°, mais lorsque l'acétylation se fait à 134° on obtient l'acétoxy-3 diphényl-21, 21 prégnatriène-5.16.20, F. 193°-195°; au cours de cette réaction il se forme aussi du diphényléthylène dont on prépare le dibromure, F. 61°-65°. L'action de CH_3MgBr sur l'ester méthylique de l'acide androstènediolacétique livre le diméthyl-21.21 prégnène-5-triol-3.17 21, F. 268°-274° qui, par acétylation à la température ordinaire ou à 100°, donne un dérivé monoacétylé, F. 170°-174° et à 134°, par suite de perte de OH_2, un acétoxy-3 prégnatriène, F. 110°-118° possédant deux double-liaisons conjuguées.

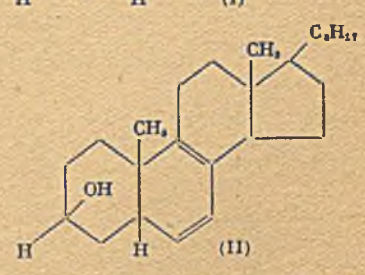
(Allemand.)

Notice sur l'ester méthylique de l'acide céto-3-(α)-oxy-17-étio-allocholanique et sur l'ester méthylique de l'acide androstan-ol-(17-α)-one-3-acétique-17; GATZI K. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 753-754). — *L'ester méthylique de l'acide céto-3-(α)-oxy-17-étio-allocholanique* a été obtenu en oxydant l'ester méthylique de l'acide (α)-dioxy-17-étio-allocholanique par l'acide chromique à la température ordinaire, F. 228°-230°. *L'ester méthylique de l'acide androstan-ol-(17α)-one-3-acétique-17* a été préparé en hydrogénant l'ester méthylique de l'acide Δ_5-dioxy-3(β)-17(α)-androstène-acétique-17 en présence de Pt et en oxydant l'ester méthylique de l'acide dioxy-3 (β)-17(α)-androstane-acétique-17 F. 179°-181° obtenu par l'acide chromique à la température ordinaire, F. 119°,5-120°,5.

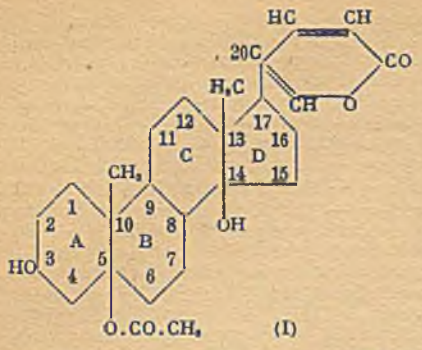
(Allemand.)

Sur un produit provenant de l'exposition aux U.-V. du $\Delta_{5,7}$ cholestadienol; WINDAUS A. et ZÜHLSDORFF G. (*Ann.* 1938, **536**, 204-216). Soumis aux rayons U. V., les dérivés de la stérine subissent de plus ou moins grandes modifications. Le $\Delta_{5,7}$ cholesta-dienol (I), produit secondaire de la préparation de la déhydro-7 cholestérine fournit ainsi le $\Delta_{5,7}$ *coprostadiénol* (II) : F : 92° donnant un composé d'addition avec, la digitonine et ayant un spectre d'absorption semblable à celui du $\Delta_{5,7}$ cholestadiénol, *m-dinitrobenzoate du* $\Delta_{5,7}$ *coprostadiénol* $C_{34}H_{44}O_6N_2$, F : 192°, $[\alpha]_D^{20} = +127°$; *acétate* (III) $C_{29}H_{44}O_2$, F : 101° $[\alpha]_D^{20} = +176°,5$; *benzoate* $C_{34}H_{48}O_2$, F : 125°, $[\alpha]_D^{20} = +167°$. La constitution du composé (II) est fixée par les réactions suivantes : l'acétate de coprostadienol (III) donne un *produit d'addition* $C_{33}H_{48}O_5$, F : 242° $[\alpha]_D^{18} = +47°,3$ avec l'anhydride maléique. L'oxydation par NO_3H fournit l'*acide méthyl-1 benzoltétra carbonique-2.3.4.5 ester tetraméthylique* $C_{18}H_{18}O_8$, F : 123°. La déshydrogénation photochimique du composé (II) avec l'éosine conduit à un *dialcool* $C_{27}H_{44}O_2$ que l'on peut obtenir directement à partir du $\Delta_{5,7}$ cholestadienol ou de la dehydro-7 cholestérine *dipropionate du di-alcool* $C_{33}H_{52}O_4$, F : 197°, $[\alpha]_D^{21} = -125°,5$; *diisobutyrate* F : 184°, $[\alpha]_D^{20} = -114°,5$ *diacétate* $C_{31}H_{48}O_4$, F : 202°, $[\alpha]_{5461}^{20} = -133°,5$. Ce dernier est transformé par chauffage avec l'anhydride acétique en acétate de norstérine dont on établit la constitution grâce au *dinitrobenzoate de norstérine* $C_{33}H_{42}O_8N_2$, F : 207°, $[\alpha]_D^{18} = +2°,5$. L'acétate (III) étant hydrogéné (Pt) en acétate de coprostérine, *dinitrobenzoate de coprostérine* $C_{34}H_{46}O_8N_2$, F : 214°, le coprostadiénol (II) ne diffère donc du composé (I) que par l'arrangement stérique. Enfin le composé (II) est oxydé par l'acide perbenzoïque en un *dérivé d'un triol* $C_{33}H_{44}O_4$, F : 200°, $[\alpha]_D^{20} = +32°$, dont un OH est estérifié par l'acide benzoïque et les 2 autres par l'acide acétique; après saponification, on libère le Δ_{5} *coprostène triol-3.6.7* (IV) *triacétate* $C_{33}H_{52}O_7$, F : 150°. De propriétés analogues à celles du $\Delta_{5,7}$ cholestadiénol, le $\Delta_{5,7}$ coprostadiénol est réduit par Na + alcool propylique en *δ-coprostenol* (V) ou $\Delta_{5,6}$ coprostenol, F : 80°-83°, $[\alpha]_D^{21} = +15°$; *dinitrobenzoate* $C_{34}H_{48}O_8N_2$, F : 195°, $[\alpha]_D^{21} + 33°,5$; *acétate* $C_{29}H_{48}O_2$, F : 107°, $[\alpha]_D^{21} = +43°,5$. Cet acétate se transpose facilement avec (Pd + H_2) en *α-coprostenol* ou $\Delta_{5,14}$ coprostenol $C_{29}H_{48}O_2$, F : 114°, $[\alpha]_D^{16} = +30°,5$, *m-dinitrobenzoate* $C_{34}H_{48}O_8N_2$ F : 181°, $[\alpha]_D^{20} = +27°,3$. Enfin l'acétate (III) est isomérisé avec ClH sec en un composé $C_{29}H_{48}O_2$, F : 80°, $[\alpha]_D^{19} = -49°,3$ qui par saponification donne un alcool de P.F. : 75°, $[\alpha]_D^{20} = -48°$ du type de l'ergostérine *β-dinitrobenzoate*, F : 169°. Chauffé avec un peu d'anhydride maléique cet isomère β redonne le composé (II) et avec beaucoup d'anhydride maléique, il donne le même composé d'addition que celui obtenu à partir de (II). L'hydrogénation catalytique donne comme avec le composé II la coprostérine.

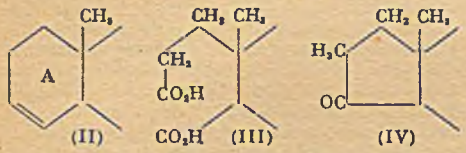




Sur la constitution de la bufotaline; WIELAND H. et BEHRINGER H. (*Ann.*, 1941, **549**, 209-237). — Les propriétés de la bufotaline conduisent à lui attribuer la constitution (I). Dans l'action de ClH concentré sur la bufotaline, il se forme, à côté du bufotaliène (*Ber. disch. Chem. Ges.*, 1913, **46**, 3315) une substance ayant perdu de l'acide acétique, le *dioxy-3.14-bufotalatriène* $C_{24}H_{34}O_4 + 0,5\ C_2H_5OH$, F. 182°-183°, $\alpha_D^{18} = +79°,1$,



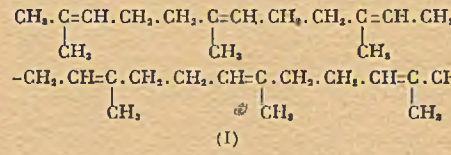
(I)



(II) (III) (IV)

hydrogéné sur Pd en *dioxy-3.14-bufotalane* $C_{24}H_{38}O_4$, F. 138°-140°. L'hydrogénation catalytique du bufotaliène $C_{24}H_{36}O_5$ donne les *oxy-3-bufotalanes*, α, F. 204°-205°, et β, F. 173°,5-174°,5, $\alpha_D^{14} = +56$ et $+30°,8$, β est plus soluble dans l'alcool que α, *dérivé acétylé* β, F. 153°-154°. La déshydratation des α- et β-oxybufotalanes par B_2O_3 fournit les *bufotalènes* $C_{24}H_{36}O_2$ (II), α, F. 158°-160°, et β, F. 136°-138°, hydrogénés en *bufotalanes* $C_{24}H_{38}O_2$, α, F. 153°,5-155°,5, et β, F. 131°-133°. L'oxydation des bufotalènes par OsO_4 fournit les *bufotalène-glycols* $C_{24}H_{38}O_4$, α, F. 156°, et β, suintant à 190°, F. 196°-198°; ces deux glycols sont oxydés par le tétracétate de plomb dans les deux *acides dicarboniques* $C_{21}H_{34}O_4$ (III), α, F. 251°-253° (déc.), et β, F. 266°-267°; la déc. de ces deux acides par la chaleur, 280°-290°, donne deux *cétones* $C_{23}H_{34}O_3$ (IV), α, F. 136°-141°, et β, F. 177°-183°. L'hydrogénation de la bufotaline sur Pd fournit les *tétrahydrobufotalines*, $C_{24}H_{40}O_4$, α, F. 202°-203°, $\alpha_D^{8} = +28°,4$, et β, F. 194°-195°; par action de HOK + CH_4O, ces tétrahydrobufotalines donnent les *acides tétraoxy-3.5.14.21-bufocholaniques*, $C_{24}H_{40}O_6$, α, F. 217°-218°, et β, F. 188°-189°, lactonisés dans le vide, à 150°-160°, en *trioxy-3.5.14-bufotalanes* $C_{24}H_{38}O_5$, α, F. 208°-210°, et β, contenant un OH secondaire et deux OH tertiaires; l'oxydation chromique de ces trioxybufotalanes donne la *dioxy-3.14-bufotalone-3*, $C_{24}H_{36}O_5$, F. 222°-223°. Tandis que l'hydrogénation catalytique du bufotalène sur Pd dans l'alcool donne du bufotalane, l'hydrogénation sur PtO_2 dans l'acide acétique donne le *désoxobufatalane* $C_{24}H_{40}O$, F. 182°-183°, également obtenu en réduisant l'α-bufotalanone (*Lieb. Ann. Chem.*, 1932, **493**, 272) par ClH + Zn amalgamé; chauffé avec IH à 150°-160°, le désoxobufotalane donne $C_{24}H_{41}OI$, incristallisable. La fixation de 1 mol. H_2 sur l'α-bufotalanone, dans l'acide acétique + BrH, en présence de PtO_2 donne un *épimère de l'oxy-3-bufotalane* $C_{24}H_{38}O_3$, F. 176°-178°, l'hydrogénation dans l'alcool donne l'α-oxybufotalane; une hydrogénation plus avancée de l'α-oxybufotalane sur PtO_2 dans l'acide acétique donne l'*oxy-3-désoxo-bufotalane*, F. 168°,5-170°,5. La bufotoxine $C_{40}H_{60}O_{10}N_4 + H_2O$, est hydrogénée sur Pd en *tétrahydrobufotoxine* $C_{40}H_{64}O_{10}N_4$, suintant à 180°, F. 190°-191°; elle est oxydée par CrO_3 en *bufotoxinone* $C_{40}H_{58}O_{10}N_4$, F. 205°, 206° (déc.). On a isolé des peaux de *bufoarenarum*, d'Amérique du Sud, à côté de la bufoténine et de la bufothionine, une substance toxique, l'*arénobufogénine* $C_{24}H_{32}O_4$, F. 252° (déc.), différente de la génine $C_{24}H_{34}O_4$ ou $C_{26}H_{34}O_6$, F. 220°, obtenue par Jensen et Chen (*J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1765); on a aussi isolé l'*arénobufotoxine* $C_{36}H_{44}O_8N_4$, déc. à 214°, scindée par ClH dilué en $C_{24}H_{36}O_5$, F. 195°, et acide subérique.

Synthèses dans la série des caroti-noïdes, une nouvelle méthode de prépa-ration des hexatriènes, synthèse du squalène; Schmitt J. (*Ann.*, 1941, **547**, 103-122). — Le dérivé di-Mg du dibromo-1.4-butane est condensé avec la benzo-phénone en *tétraphényl-1.1.6.6-hexanediol-1.6*, F. 211°, déshydraté par cristallisation dans l'acide acétique en *tétraphényl-1.1.6.6-hexadiène-1.5*, F. 105°; lequel, oxydé par SeO_2 dans l'acide acétique bouillant, fournit le *tétraphényl-1.1.6.6-hexatriène* $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C(C_6H_5)_2$, lamelles jaune verdâtre, F. 205°: la déshydrogénation du tétraphénylhexadiène peut aussi être réalisée par la quinone à 180°, ou par Se à 300°. Le même dérivé Mg et l'acétophénone conduisent au *diphényl-1.6-diméthyl-1.6-hexanediol-1.6*, F. 160°, déshydraté par l'acide formique en *diphényl-1.6-diméthyl-1.6-hexadiène-1.5*, liquide, $Eb_{12} = 200°$; ce dernier, chauffé avec la quinone, donne un hydrocarbure F. 64°, qui est encore un diphényldiméthyl-hexadiène, sans doute par élimination d'un isomère. Avec la fluorénone on a obtenu le *difluorényl-1.6-hexanediol-1.6*, F. 260° (déc.), déshydraté par l'anhydride acétique en *dibiphénylène-1.6-hexadiène-1.5*, F. 211°, oxydé par SeO_2 en *dibiphénylène-1.6-hexa-triène*, rouge, F. 336°. La réaction avec l'aldéhyde benzoïque donne le *diphényl-1.6-hexanediol-1.6*, F. 132°, stéréoisomère du diol F. 109°-110°, obtenu par réduction de l'*α-δ*-dibenzoylbutane. La *géranylcétone*, $Eb_{11} = 130°$-133°, obtenue avec l'*ester géranylacétylacétique*, $Eb_4 = 152°$-158°, réagit avec le dérivé di-Mg du dibromo-1.4-butane, pour donner le *squalène* (I) (ou un isomère),



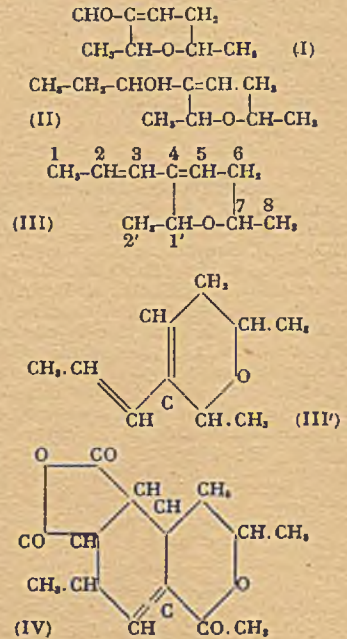
(I)

$Eb_{1,5} = 225°$-230°, avec lequel il a été obtenu 2 produits d'addition avec ClH, $C_{30}H_{55}Cl_3$, F. 114° et F. 143°-144°, qui ont déjà été préparés à partir du squalène (avec un 3e dérivé chloro F. 107°-108°), et 2 produits d'addition avec BrH, $C_{30}H_{56}Br_6$, F. 116°-118° et F. 136°-138°; on a décrit 2 produits d'addition de BrH avec le squalène, F. 118°-120° et 126°-132°. La réaction du même dérivé di-Mg sur la pseu-doionone fournit un *déhydrosqualène*, $C_{30}H_{48}$, huile, $Eb_{0,1} = 220°$-225°.

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Le rendement en furfural de nos principaux bois indigènes; Bertrand G. et Brooks G. (*C. R.*, 1941, **213**, 961-963). — La saccharification du bois de tronc et du bois de branche de 13 espèces d'Angio-spermes et de 5 espèces de Gymnospermes a été effectuée dans des conditions déterminées en vue d'une production quantitative de furfural. Les résultats font ressortir la supériorité des Angiospermes sur les Gymnos-permes à ce point de vue et, dans les deux groupes, celle du bois de branche par rapport au bois de tronc.

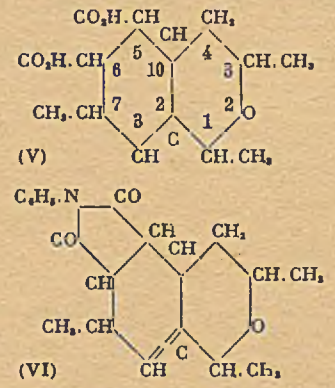
Propriété diénique de l'éthyl-4 époxy-1.7 octadiène-2.4 ou diméthyl-2.6 pro-pényl-3 dihydro-5.6 [1.2 pyran]; Delé-pine M. et Compagnon P. (*C. R.*, 1941, **212**, 1017-1021). — L'aldéhyde $C_8H_{12}O_2$ (I), dimère de l'aldéhyde crotonique, traitée par ICH_3, donne l'alcool, $C_{10}H_{14}O_2$ (II) dont la distillation dans le vide en présence d'iode conduit à l'oxycarbure $C_{10}H_{12}O$ (III). Ce diène qu'on peut écrire selon la formule (III') fixe l'anhydride maléique en donnant un anhydride *a*, $C_{14}H_{16}O_4$ (IV), prismes, F. 107°-108°. La solution alcaline de (IV) traitée par ClH laisse déposer le *monohydrate* $C_{14}H_{18}O_5 + OH_2$ *de l'acide tétrahydro-10.5.6.7-triméthyl-1.3.7 isochromane dicarboxy-lique-5.6 a* (V), monohydrate en prismes, F. 125°-130°, seconde fusion, F. 222°-223°. *Monoanilide* de (V) *a*, $C_{20}H_{25}O_4N$, poudre blanche amorphe, se résinifiant vers 100°.



(III')

(IV)

Phénylimide de (V) *a*, $C_{20}H_{21}O_3$ (VI), cristaux incolores, F. 150°-151°. Des eaux-mères de l'anhydride (IV) on a isolé un autre racé-mique *b* (sur les 16 théoriquement possibles



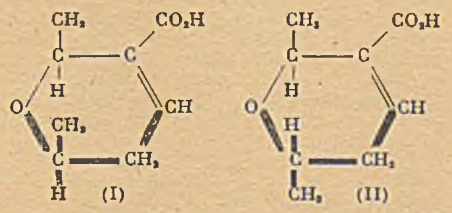
(V)

(VI)

à partir de l'oxycarbure), fines aiguilles, F. 93°-96°, beaucoup plus hydratable que l'isomère *a* et donnant spontanément le diacide (V) *b*, cristaux microscopiques inco-lores, F. 296°-298° (sublimation dès 250°). Sel d'aniline *b*, $C_{20}H_{27}O_4N$ ou $C_{12}H_{12}O(CO_2H)_2$, $NH_2.C_6H_5$, lamelles incolores, F. 202°-203°. La synthèse diénique à l'anhydride maléique faite sur l'homologue inférieur de l'époxyde

(III) ne donne qu'un isomère de sorte que le CH_3 en 7 du tétrahydrochromane doit être considéré comme un facteur d'orientation.

Sur le deuxième acide *dl*-époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3; DELÉPINE M. et BADOCHE M. (*C. R.*, 1941, **213**, 413-416). — L'acide époxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 peut exister sous quatre formes stéréoisomères formant deux racémiques différents suivant que les CH_3 en 2.6 sont en cis (I) ou en trans (II). Le premier, *a*, F. 91°,5 anhydre,



F. 66°-67° monohydraté, ayant été déjà préparé et dédoublé, les auteurs ont préparé à partir de la faible quantité d'isomère contenu dans l'aldéhyde générateur $C_8H_{12}O_3$, dimère de l'aldéhyde crotonique, le second racémique, *dl*-acide *b*, $C_8H_{12}O_3$, F. 93°,5-94°, plus soluble que *a* dans l'eau et les solvants organiques, et qui n'a pas de forme hydratée. La solution traitée par SO_4H_2 et $BrK + BrO_4K$ donne le *dl*-acide hydroxybromé *b*, $C_8H_{13}O_4Br$, OH_2, F. 101°-106° (dérivé *a* correspondant anhydre, F. 187°). On a aussi préparé le *dl*-amide *b*, $C_8H_{13}O_3N$, aiguilles. F. 175° (amide *a* F. 168°). L'hydrogénation en présence de Ni Raney a conduit à l'acide époxy-2.6-heptane carboxylique-3 non cristallisé de l'acide *b*-dihydrogéné; anilide $C_{14}H_{19}O_2N$, aiguilles, F. 172° (anilide de l'acide *a* dihydrogéné, F. 184°). Les données actuelles ne permettent pas encore de décider à laquelle des formules (I) et (II) correspondent les acides *a* et *b*.

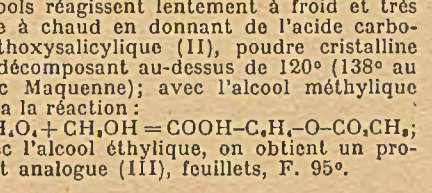
Sur l'anhydride mixte des acides salicylique et carbonique : benzo-1.3-dioxanedione; TCHITCHIBABINE A. (*C.R.*, 1941, **213**, 355-357). — La substance obtenue par l'action du phosgène sur le phénatosel de l'acide salicylique, et à laquelle le brevet français n° 771.653 de 1934 pris par M. L. A. Dupont attribue la formule (I) a été étudiée et sa structure confirmée. C'est une poudre cristalline blanche, se décomposant à 112°-113° avec dégagement gazeux. L'eau la décompose même à froid avec formation d'acide salicylique selon la réaction :

$$C_8H_4O_3 + OH_2 = C_7H_6O_3,$$

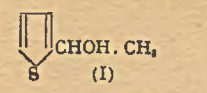
plus énergiquement à chaud et plus rapidement en présence d'acides minéraux. Les alcools réagissent lentement à froid et très vite à chaud en donnant de l'acide carbométhoxysalicylique (II), poudre cristalline se décomposant au-dessus de 120° (138° au bloc Maquenne); avec l'alcool méthylique on a la réaction :

$C_8H_4O_4 + CH_3OH = COOH-C_6H_4-O-CO_2CH_3$;

avec l'alcool éthylique, on obtient un produit analogue (III), feuillets, F. 95°.



Sur l'α-vinylthiophène; KUHN R. et DANN O. (*Ann.*, 1941, **547**, 293-299). — L'acétothiénone-2 est réduite par l'alcool isopropylique et l'isopropylate d'Al en *thiényl-2-méthylcarbinol* (I), $Eb_{11} = 90°,5$,



phényluréthane, F. 85°, *dérivé chloromercuré-5'* F. 157°. L'action prolongée de la solution isopropylique d'isopropylate d'Al sur l'acétothiénone donne aussi l'*oxyde d'isopropyle et d'α-thiényléthyle* $C_4H_3S.CH(CH_3)-O-CH(CH_3)_2$, $Eb_{11} = 75°$, $Eb_{755} = 154°$ (déc. partielle); et de l'*oxyde de di-(α.α'-thiényléthyle)* $[(C_4H_3S-CH(CH_3)]_2O$, $Eb_5 = 121°-122°$, *dérivé bis- chloromercuré*, F. 196°-198°. Le thiénylméthylcarbinol est déshydraté vers 100° en *α-vinylthiophène*, $Eb_{10} = 62°-63°$, $n_D^{20} = 1,5618$.

Sur la transposition chimique des pyrroles substitués à l'azote, en particulier du N-phénylpyrrole; GITSELS H. P. L. et WIBAUT J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1093-1103). — Le C-phénylpyrrole qui prend naissance à partir du N-phénylpyrrole par transposition thermique à 700° a été transformé par réduction en C-phénylpyrrolidine. Cette C-phénylpyrrolidine est constituée exclusivement par de la phényl-2-pyrrolidine. Par conséquent, par la transposition thermique du N-phénylpyrrole à 700°, il se forme uniquement du phényl-2-pyrrole. Au cours de ce travail, les nouveaux composés suivants ont été obtenus : *méthyl-2-carbéthoxy-3-phényl-4-formyl-5-pyrrole* on condense le méthyl-2-carbéthoxy-3-phényl-4-pyrrole avec CNH en présence de ClH gazeux et le chlorhydrate de l'imine formé est hydrolysé. Aiguilles incolores F. 149°.2-150°. *Acide carbéthoxy-3-phényl-4-pyrroledicarboxylique-2.5* s'obtient par action successive du chlorure de sulfuryle et de HOK sur le composé précédent. Cet acide se décompose au-dessus de 200°. *Diméthyl-2.5-carbéthoxy-3-phényl-4-pyrrole*, réduction d'un mélange d'ester acétylacétique et d'isonitrosopropiophénone par Zn en poudre dans CH_3CO_2H. Prismes incolores F. 122°5-124°.

(Allemand.)

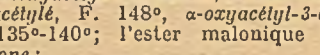
Sur la structure et la dismutation de la phényl-2-pyrroline; GITSELS H. P. L. et WIBAUT J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 50-54). — La phényl-2-pyrroline obtenue par les auteurs en réduisant le phényl-2-pyrrole par la poudre de Zn et ClH a la structure d'un phényl-2-Δ_4-dihydropyrrole. Cette phényl-2-pyrroline subit à l'état pur et en présence d'un catalyseur, à la température ordinaire, une transformation lente dans laquelle il se forme par dismutation du phényl-2-pyrrole et de la phényl-2-pyrrolidine. Cette réaction est accélérée par le noir de Pt.

(Allemand.)

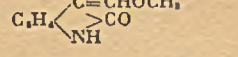
Recherches sur les dérivés du pyrrole V; RINKES I. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 303-308). — L'auteur pense, en contradiction avec Terentjew et Tschelinzew que le produit obtenu dans l'ioduration de l'acétyl-2-pyrrole est l'acétyl-2-diiodo-4.5-pyrrole, F. 157° et non l'acétyl-2-diiodo-3.4-pyrrole. L'auteur a essayé de préparer l'acétyl-2-diiodo-3.4-pyrrole en iodurant, saponifiant et décarboxylant l'ester méthylique de l'acide acétyl-2-pyrrol-carboxylique-5. Les deux premières opérations se font avec un bon rendement mais dans la décarboxylation, on n'obtient que de la résine. L'acétyl-2-diiodo-4.5-pyrrole traité par CH_3CO_2H et NO_3H est transformé en acétyl-2-triiodo-3.4.5-pyrrole, F. 202°. En traitant l'ester méthylique de l'acide pyrrolcarboxylique-2 par Br_2 on obtient un composé qui est vraisemblablement l'*ester méthylique de l'acide dibromo-4.5-pyrrolcarboxylique-2*, F. 155° car il n'est pas identique à l'*ester méthylique de l'acide dibromo-3.4-pyrrolcarboxylique-2*, F. 144° qui a été obtenu en décarboxylant l'ester monométhylique de l'acide dibromo-3.4-pyrroldicarboxylique-2.5.

(Allemand.)

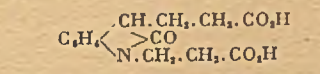
Synthèses dans la série de l'oxindole; HORNER L. (*Ann.*, 1941, **548**, 117-146). — L'oxindol est condensé, par C_6H_5ONa, avec l'ester acétique en acétyl-3-oxindole, suintant à 195°, F. 205°; l'oxalate d'éthyle en *oxindole-glyoxylate-3-d'éthyle*, F. 185°-187°, *acide* libre, F. 265°, (déc.); l'ester méthoxyacétique en *α-méthoxyacétyl-3-oxindole*, F. 126°-129°, *dérivé acétylé*, F. 148°, *α-oxyacétyl-3-oxindole*, F. 135°-140°; l'ester malonique en une *dicétone* :



et une substance énolique, F. 134° (déc.); le cyanacétate d'éthyle en $C_{11}H_9O_2N_2$, F. 185°; les esters phtalimidomalonique, isonitrosomalonique, isonitrosocyanacétique et tartrique neutre, ne se condensent pas avec l'oxindole. L'oxindole carbinol-3 ou β-oxyméthyloxindole n'a pu être obtenu; la réduction de l'oxindol-aldéhyde par l'éthylate d'Al fournit un produit bimoléculaire $C_{18}H_{14}O_2N_2$, F. 224°, de constitution indéterminée, l'hydrogénation catalytique sur PtO_2 donne le *méthyl-3-oxindole*, F. 123°-124°; cet aldéhyde a une grande tendance à réagir sous la forme énolique, avec le diazométhane, elle donne un *éther méthylique* :



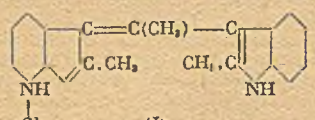
suintant à 175°, F. 189°; la réaction de I sur l'oxindolacétate de Ag ou la dégradation de l'acide oxindolacétique par la méthode aozthydrique ne conduit pas non plus à l'oxindolcarbinol, mais à une *substance* $C_{11}H_{14}O_2N_2$, F. 195°, hydrogénée sur PtO_2 en $C_{11}H_{18}O_2N_2$, F. 95°-100°. L'oxindole-aldéhyde a été condensé avec l'acide barbiturique en $C_{13}H_9O_4N_3$, F. >300°, hydrogéné en $C_{13}H_{11}O_4N_3$, F. 206°, avec l'ester malonique, en présence d'acétate de Na, en $C_{17}H_{13}O_5N_2$, déc. à 282°; avec l'acide hippurique, en présence d'acétate de Na, en une *azlactone* $C_{21}H_{14}O_4N_2$, F. 236°, réduite en $C_{21}H_{16}O_4N_2$, F. 192°-198°, transformée par IH + P en $C_{15}H_{16}O_4N_2 + 1,5H_2O$, F. 293° (déc.), *ester méthylique*, F. 280°-290°, et par SO_4H_2 dilué en une substance $C_{20}H_{16}O_4N_2$, F. 175°, de constitution Ox–CH_2–CO–CHOH–CH_2–Ox ou Ox–CH(CHO)–CHOH–CH_2–Ox (Ox = oxindol). L'oxindol est condensé, par la triméthylamine, avec les aldéhydes acétique, propionique et butyrique, respectivement en *éthylidèneoxindole*, F. 165°, hydrogéné en *éthyl-3-oxindole*, F. 104°, et condensé avec l'oxalate d'éthyle en Ox = CH-CH_2-CO-$CO_2C_2H_5$, F. 142°; *propylidèneoxindole*, suintant à 130°, F. 143°; et *butylidène-oxindole*, F. 130°-134°, hydrogéné en $C_{12}H_{15}ON$, huile. La condensation de l'oxindole avec l'acrylate d'éthyle, par C_2H_5ONa, fournit le *composé* :



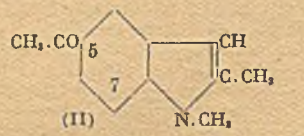
F. 152°. L'oxindolglyoxylate d'éthyle est facilement réduit par Zn amalgamé + ClH en *oxindolacétate d'éthyle*, F. 93°, *dérivé acétylé*, F. 60°; *acide oxindolacétique*, F. 217°, *dérivé acétylé*, F. 232°; *chlorure d'acide*, F. 166°, *amide*, F. 255°, n'a pu être transformée en nitrile par $SOCl_2$ ou $POCl_3$; l'hydrogénation de l'oxindolglyoxylate d'éthyle sur PtO_2 donne l'*oxindolglycolate d'éthyle*, F. 167°. La condensation de l'oxin-

dolacétate d'éthyle avec l'oxalate d'éthyle, par Na, a donné une substance huileuse qui, chauffée avec SO_4H_2 dilué, perd CO_2 et fournit de l'*acide quinoléine-dicarbonique-2.4*, F. 236° (déc.).

Sur l'acylation des indoles et des quinoléines par la réaction de Friedel et Crafts; BORSCHE W. et GROTH H. (*Ann.*, 1941, 549, 238-255). — L'indole et ses dérivés sont acylés dans le noyau azoté par l'anhydride acétique, sans Cl_3Al, et dans le noyau benzénique par le chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al; la condensation de Friedel et Crafts est facilitée par la présence de groupes CH_3 dans le noyau benzénique, et plus encore par la présence de OCH_3. La réaction de l'anhydride acétique sur l'indole à 180° donne l'acétyl-3-indole; le méthyl-2-indole est transformé en *méthyl-2-acétyl-3-indole*, *dinitrophénylhydrazone*, F. 263°-264°. La réaction du chlorure d'acétyle bouillant sur le méthyl-2-indol ne donne pas de dérivé acétylé mais le *chlorhydrate d'as-(méthyl-2-indyl-méthyl-2'-indylidène)-éthane* (I), déc. à



(I)



(II)

160°; *anhydride de la pseudobase* $C_{20}H_{18}N_2$, F. 208°. La réaction de l'anhydride acétique sur le phényl-2-indole donne le *phényl-2-acétyl-3-indole*, F. 220°-221°; *dinitrophénylhydrazone*, F. 282°-283°, avec un peu de *diacétylphénylindole*, F. 277°; avec le chlorure d'acétyle on obtient le *chlorhydrate de l'as-(phényl-2-indyl-3-phényl-2'-indylidène-3') éthane*, *base* $C_{30}H_{22}N_2$, F. 247°. Le diméthyl-1.2-indol et l'anhydride acétique donnent le *diméthyl-1.2-acétyl-3-indole*, F. 103°-104°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 259° (déc.). On a acétylé, par le chlorure d'acétyle en présence de Cl_3Al, le diméthyl-1.2-indol en *diméthyl-1.2-acétyl-5-indole* (II), F. 157°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 263°-264°; le triméthyl-1.2.3-indole en *triméthyl-1.2.3-acétyl-5-indole*, F. 123°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 258°, l'*acétyl-1-diméthyl-2.3-indole*, F. 74°, en *diméthyl-2.3-diacétyl-1.6-indole*, F. 115°-116°, hydrolysé par HOK + CH_2O en *diméthyl-2.3-acétyl-6-indole*, F. 153°, *oxime*, F. 217°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 278°-279°; le *tétraméthyl-2.3.4.6-indole*, F. 128°-129°, Eb_{15} = 179°-180° (obtenu avec la *diméthyl-3.5-phénylhydrazone de la méthyléthylcétone*, huile, Eb_{13} = 160°-162°), *dérivé acétylé-1*, F. 101°, en *tétraméthyl-2.3.4.6-acétyl-5-indole*, F. 152°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 256°-257°, le *tétraméthyl-2.3.5.7-indole*, F. 95°-96°, Eb_{14} = 164°-165° (obtenu avec la *diméthyl-2.4-phénylhydrazone de la méthyléthylcétone*, huile, Eb_{14} = 157°-158°) *picrate*, F. 161°-162°, *dérivé acétylé-1*, *dinitrophénylhydrazone*, F. 284°-285°, ne s'acétyle pas dans le noyau benzénique; le *diméthyl-2.3-méthoxy-7-indole*, Eb_{14} = 166° (obtenu avec l'*o-méthoxyphénylhydrazone de la méthylcétone*, Eb_{14} = 170°), *picrate*, F. 171°-172°, en *diméthyl-2.3-acétyl-4-méthoxy-7-indole*, F. 159°, *picrate*, F. 192°-193°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 258°-259°, et en *diméthyl-2.3-benzoyl-4-méthoxy-7-indole*, F. 183°-184°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 206°-207°. La quinoléine, l'isoquinoléine, l'acridine, les méthyl-6 et 8-quinoléines et la diméthyl-6.8-quinoléine ne sont pas acylables par les chlorures d'acides + Cl_3Al; la *diméthyl-5.7-quinoléine*, Eb = 272°-273°, *chlorhydrate*, F. 243°-244°, *picrate*, F. 240°-241°, *iodométhylate*, F. 206°, a pu être transformée en *diméthyl-5.7-acétyl-6-quinoléine*, F. 74°-76°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 283°-285°, la méthoxy-8-quinoléine en *acétyl-5-méthoxy-8-quinoléine*, F. 125°-126°, *picrate*, F. 175°, *oxime*, F. 208°-209°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 218°-220°, *acéloxy-8-quinoléine*, F. 56°-57°, *oxy-8-quinoléine*, F. 75°-76°, et en *benzoyl-5-méthoxy-8-quinoléine*, F. 115°. Avec le chlorure de chloracétyle + Cl_3Al, la méthoxy-8-quinoléine donne la *chloracétyl-5-oxy-8-quinoléine*, F. 159°, *picrate*, F. 183°. L'*acétyl-4-phénylhydrazone du pyruvate d'éthyle*, F. 146°-148°, obtenue par condensation du sel diazonium de la *p*-aminoacétophénone avec l'α-méthylacétylacétate d'éthyle, *dinitrophénylhydrazone*, F. 255°, n'a pu être cyclisée en acétyl-5-indol-carbonate-2 d'éthyle, l'*acide* libre, F. 186°. *Semicarbazone de l'acétyl-5-isoquinoléine*, F. 242°.

Sur l'indigo. VI. La couleur de l'indigo; VAN ALPHEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 138-152). — L'auteur admet que la couleur intense de l'indigo et de nombreux dérivés de l'indigo et de l'isatine est due à deux faits : premièrement la possibilité d'une résonance entre les deux structures

et deuxièmement l'existence de quelque cause qui rend la forme ortho-quinoïde assez probable. Cette hypothèse est supportée par divers faits de la littérature et par la préparation de produits de condensation fortement colorés du chlorure d'isatine avec le phénol, les amines secondaires et les amines aromatiques tertiaires.

(Anglais.)

Sur la formation de la méthyl-1-tribromo-3.5.6-pyridone-2 par bromuration de la méthyl-1-bromo-6-pyridone-2; WIBAUT J. P. et VAN WAGTENDONK H. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 22-24). — En traitant la méthyl-1-bromo-6-pyridone-2 en solution dans CH_3CO_2H cristallisable par Br_2, on obtient la *méthyl-1-tribromo-3.5.6-pyridone-2*, F. 150°,6-151°,2. Par l'action de Br_2P sur ce composé, il se forme la tétrabromo-2.3.5.6-pyridine.

(Anglais.)

La préparation de l'éthyl-4-pyridine à partir de la pyridine, l'anhydride acétique, l'acide acétique et la poudre de zinc; sur la marche de la réaction et la formation de produits intermédiaires; WIBAUT J. P. et ARENS J. F. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 119-137). — Pour une recherche plus approfondie sur la préparation de l'éthyl-4-pyridine d'après les indications du D. R. P., 390.333, les auteurs ont étudié les réactions qui se produisent par l'action de la poudre de Zn sur un mélange de $(CH_3CO)_2O$, CH_3CO_2H et pyridine. Il se forme d'abord le *NN'-diacétyl-tétrahydrodipyridyle-4.4'* (I). F. 132°-132°8 découvert par Dimroth. Si on chauffe I avec de la poudre de Zn, $(CH_3CO)_2O$ et CH_3CO_2H, il se forme de la pyridine et de l'éthyl-4-pyridine en quantités à peu près équivalentes; I est ainsi le premier produit intermédiaire dans la formation de l'éthyl-4-pyridine. Si on chauffe I tout seul, il se produit une décomposition avec formation comme produits principaux de pyridine et de *diacétyl-1.4-dihydro-1.4-pyridine* (II) Eb_{760} = 242°-243° (*picrate* F. 156°5-158°5) et comme produits secondaires d'éthyl-4-pyridine, de dipyridyle-4.4' et de $(CH_3CO)_2O$. Si on chauffe II avec de la poudre de Zn, $(CH_3CO)_2O$ et CH_3CO_2H, on obtient l'éthyl-4-pyridine avec un bon rendement en même temps que de l'acétate de Zn. Ce composé est donc le 2e produit intermédiaire dans la formation de l'éthyl-4-pyridine. On voit donc que pour obtenir un bon rendement en éthyl-4-pyridine, le mélange réagissant doit renfermer outre $(CH_3CO)_2O$ une quantité suffisante de CH_3CO_2H. S'il y a trop peu de CH_3CO_2H, II réagit avec Zn et il se sépare un composé d'addition du *bis*-(pyridyl-4)-2.3-butane avec $(CH_3CO_2)_2Zn$ et du *bis*-(*pyridyl-4*)-*2.3-butane* F. 134°4-134°8. Ce composé par ébullition avec la poudre de Zn, $(CH_3CO)_2O$ et CH_3CO_2H n'est pas transformé. En chauffant la diacétyl-1.4-dihydro-1.4-pyridine avec ClH alcoolique, on obtient l'*acétyl-4-dihydro-1.4-pyridine* F. 59°9-60°2. Les auteurs décrivent la marche à suivre pour obtenir l'éthyl-4-pyridine avec un rendement de 60-65 0/0 et pour l'oxyder quantitativement en acide isonicotinique.

(Allemand.)

Correction à une citation dans l'article de J. P. Wibaut et F. W. Broekman sur « La formation des composés du (pyridyl-4)-pyridinium à partir de la chloro-4-pyridine et de la bromo-4-pyridine »; WIBAUT J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 207-208).

Une synthèse de la *dl*-nicotine-2.3' et une synthèse modifiée de la *dl*-nicotine-3.3'; GITSELS H. P. L. et WIBAUT J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 176-184). — Les auteurs donnent un procédé pour la préparation de l'amino-3-pyridine en grosses quantités à partir de la bromo-3-pyridine. Le N-(pyridyl-3)-pyrrole Eb_{13} = 130°-135° a été obtenu en chauffant l'amino-3-pyridine avec l'acide mucique; dans cette réaction, il se fait de la *bis*-(pyridyl-3)-urée comme produit secondaire. En réduisant le 3-(pyridyl-3')-pyrrole (Nornicotyrine-3.3') par ClH et la poudre de Zn, on obtient la 3-(*pyridyl-3'*)-*pyrrolidine* (Nornicotine-3.3') (*dipicrate*, F. 236°-237° avec décomposition). En chauffant la nornicotine-3.3' avec HCHO et HCO_2H, on obtient la *dl-nicotine-3.3'* (*picrate*, F. 193°-195°) dont la synthèse a déjà été réalisée par Späth et Kainrath. La réduction du (pyridyl-2')-3-pyrrole par la poudre de Zn et ClH donne la *3-(pyridyl-2')-pyrrolidine* (nornicotine-3.2') (picrate, F. 214° 216°). En chauffant la nornicotine-3.2' avec HCHO et HCO_2H, on obtient la *dl-nicotine-2.3'* (*dipicrate*, F. 175°-177°).

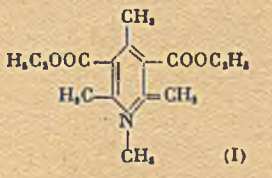
(Allemand.)

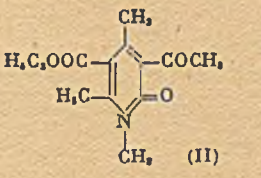
Pyridone-2-sulfonamide-5 et quelques dérivés; NAEGELI C., KUNDIG W. et BRANDENBURGER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 912-924). — *Pyridone-2-sulfonamide-5* s'obtient en chauffant à reflux la chloro-2-pyridine-sulfonamide-5 avec HONa, F. 269°-271°. *Méthylamide de l'acide chloro-2-pyridinesulfonique-5*, action de CH_3NH_2 sur le chloro-pyridine-2-sulfochlorure-5, F. 111°-112°. En chauffant ce composé avec HONa à 10 0/0 en présence de poudre de Cu, il se forme la *méthylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5* F. 188°-190°. On a préparé de la même façon les composés suivants : *diméthylamide de l'acide chloro-2-pyridinesulfonique-5*, F. 115°-117°; *diméthylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 212°-214°; *diéthylamide de l'acide chloro-2-pyridine-sulfonique-5*, F. 86°-87°; *diéthylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 163°,5-165°; *allylamide de l'acide chloro-2-pyridine-sulfonique-5*, F. 78°; *allylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 159°-161°; *butylamide de l'acide chloro-2-pyridine sulfonique-5*, F. 90°-92°; *n-butylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 178°-180°; *anilide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 214°-215°; *cyclohexylamide de l'acide chloro-2-pyridine sulfonique-5*, F. 116°-118°; *cyclohexylamide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 169°-172°; *pipéride de l'acide chloro-2-pyridine sulfonique-5*, F. 131°-132°;

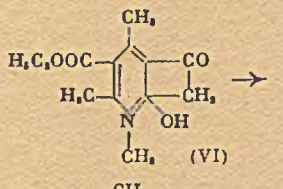
pipéridide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5, F. 236°-238°; *morpholide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 262°-264°; *nitro-4'-anilide de l'acide chloro-2-pyridinesulfonique-5*, F. 197°; *nitro-4'-anilide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 282°. La réduction par l'hydrosulfite de Na de ce composé donne l'*amino-4'-anilide de l'acide pyridone-2-sulfonique-5*, F. 246°; *N_4-[pyridone-2'-sulfonyl-5']-sulfanilamide*, F. 250°-252°; *N'-[pyridyl-2'']N_4-[chloro-2'-pyridine sulfonyl-5']-sulfanilamide*, F. 266°; *N'-[pyridyl-2''-]N_4-[pyridone-2''-sulfonyl-5']-sulfanilamide*, F. 301°-302°, *[pyridone-2'-sulfonyl-5'-amino]-2-pyridine sulfonamide-5*, F. 295° avec décomposition. La (chloro-2'-pyridine-sulfonyl-amino-5')-2-pyridine a été obtenue en condensant le chloro-2-pyridine-sulfochloride-5 avec l'amino-2-pyridine, F. 235°-236°. Il se forme en même temps un peu de *[N.N-bis-(Chloro-2'-pyridine sulfonyl-5')-amino-]-2-pyridine*, F. 197°-199°. En traitant la (chloro-2'-pyridine-sulfonylamino-5')-2-pyridine par l'éthylate de Na, on obtient l'*(éthoxy-2'-pyridine-sulfonyl-amino-5')-2-pyridine*, F. 180°. Par l'action du butylate de Na sur l'allylamide de l'acide chloro-2-pyridine-sulfonique-5, il se forme l'*allylamide de l'acide butoxy-2-pyridine sulfonique-5*, F. 67°-68°.

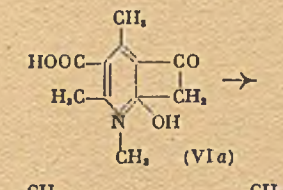
(Allemand.)

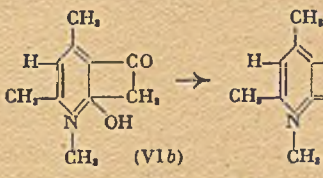
Pour la connaissance de la pyridone-méthide; Mumm O. et Petzold R. (*Ann.*, 1938, **536**, 1, 29). — La pyridone méthide (I) de Mumm (*Ann.*, 1925, **443**, 272) traitée par NaOH étendue perd un g carbéthoxy et donne un composé (II) auquel Hantzsch (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1884, **17**, 1019) avait attribué à tort la constitution d'une bétaïne, la saponification du 2e groupe ester conduit non à une bétaïne mais à un acide déjà identifié (*Diss. Friedrichsen Kiel*, 1931). Ce composé (II) venant de (I) par fixation d'une molécule d'eau, ouverture du cyle en C_6, puis perte de 1 H_2O pouvait être le triméthyl-1.4.6 acétyl-3 carboxéthyl-5-pyridone (2), en effet on peut le transformer en *N-méthyl lutidone* (VII) déjà connue : *picrate* $C_{14}N_{14}O_{13}N_4$, F : 155° et en phénylhydrazone. Cette constitution est vraisemblable d'après l'étude comparative du *triméthyl-1.4.6 diacétyl-3.5 pyridone méthide* (IV) $C_{13}H_{17}O_3N$, F : 100°. Ce composé est préparé par déshydrogénation de la diacétyldihydrocollidine (*Ber.*, 1898, **31**, 1028) en *diacetyl-collidine, picrate*, F : 198° et condensation de cette base avec $SO_4(CH_3)_2$. Le N-méthyldiacétyl-collidine sulfate de méthyle est finalement traité à froid avec NaOH et fournit (IV). Ce composé chauffé au bain-marie avec NaOH étendu se coupe en méthylamine et *diméthyl-3.5 diacetyl-4.6 phénol* (V) $C_{13}H_{14}O_3$, F : 109°-110°. Le mécanisme de cette transformation : ouverture puis de nouveau fermeture du cycle pyridinique est en faveur d'une constitution semblable pour (II). Cependant par opposition à (IV), le composé (I) réagit fortement à froid avec NaOH très dilué, en donnant le composé (II) *ester méthylique de* (II) $C_{13}H_{11}O_4N$, F : 115°; avec H_2O pure au bain-marie, on obtient 40 0/0 de (II) à côté de 60 0/0 d'*acide tétraméthyl-1.2.4.6 carboxéthyl-5 pyridine bétaïne carbonique-3*, F : 240°-241° qui traité par ClH conc. à 120° fournit l'*acide tétraméthyl-1.2.4.6 bétaïne dicarbonique-3.5* $C_{11}H_{13}O_4N$, F : 285°. De même façon, l'*acide triméthyl-1.2.6 benzyl-4 carboxéthyl-5 pyridine bétaïne carbonique-3* $C_{19}H_{19}O_4N$, F : 222° et la bétaïne correspondante sont obtenues de même façon à partir du diméthyl-1.6 benzyl-4 dicarboxéthyl-3.5 pyridone méthide. Mais la formule (II) ne paraît pas répondre entièrement aux propriétés « du produit de transformation de 1 » (Auwers, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930, **63**, 2111). Par contre, la formule (VI) expliquerait les propriétés et les transformations étudiées par la suite. Ce composé (VI) proviendrait de (I) par une transposition, ou plutôt par une oscillation de l'hydroxyle entre l'atome d'N et l'atome de C en α. A partir de cette formule (VI) s'expliquerait la transformation par NaOH étendu en *triméthyl-1.4.6-carboxy-5 cyclobutano-2.3 oxy-2 dihydropyridine* (VI*a*), puis par décarboxylation, en *triméthyl-1.4.6 cyclobutano-2.3 oxy-2 dihydro-pyridine* (VI *b*) *phénylhydrazone* $C_{14}H_{15}ON_3$, F : 227°, puis en N-méthyl-α-lutidone (VII). La *phénylhydrazone du composé* (VI) se transforme très facilement à 120° avec ClH conc. en *triméthyl-1.4.6-indolyl-3-pyridone-2* $C_{14}H_{14}ON_2$, F : 141°, *picrate* $C_{21}H_{17}O_9N_5$, F : 163°, avec ouverture du noyau cyclobutane. Cette même ouverture du cycle a lieu dans la formation du *triméthyl-1.4.6 isopropényl-3 carboxy-5 pyridone-2* $C_{12}H_{13}O_3N$, F : 216°, par action de CH_3MgI sur le composé (II), et dans celle du *triméthyl-1.4.6 (α-chlorovinyl)-3 carboxéthyl-5 pyridone-2* (VIII) : $C_{13}H_{14}O_3NCl$, F : 84° par traitement de (II) à PCl_5. Le même traitement permet de préparer le *triméthyl-1.4.6 (α-chlorovinyl)-3 carboxyméthyl-5 pyridone-2* $C_{11}H_{12}O_3NCl$, F : 89° et à partir de (VI*b*) le *triméthyl-1.4.6 (α-chlorovinyl)-3 pyridone-2* : $C_{11}H_{12}ONCl$, F : 114°, ainsi qu'à partir du dérivé γ-phényle correspondant le *diméthyl-1.6 (α-chlorovinyl)-3 phényl-4 carboxéthyl-5 pyridone-2* (IX) $C_{18}H_{18}O_2N,Cl$, F : 129°-130°. Le composé (VIII) est saponifié et le Cl remplacé par OH dans le *triméthyl-1.4.6 (α-oxyvinyl)-3 carboxy-5 pyridone-2* (X) : $C_{11}H_{11}O_4N$, F : 185°, tandis que le même traitement effectué sur (IX) conduit au départ de ClH et à la *diméthyl-1.6 éthynyl-3 phényl-4 carboxéthyl-5 pyridone-2* $C_{18}H_{17}O_2N$, F : 129°. Par chauffage à 70° dans le vide, le composé X perd H_2O et fournit le *triméthyl-1.4.6 éthynyl-3 carboxy-5 pyridone* (2) *ester méthylique* $C_{12}H_{11}O_2N$, F : 119°; *sel d'Ag* $C_{12}H_{10}O_2NAg_2$, F : 240°; *ester éthylique* $C_{13}H_{13}O_2N$, F : 66°. Cet acide se dissout dans ClH conc. en donnant le *triméthyl-1.4.6 (α-chloro-vinyl)-3 carboxy-5 pyridone-2* $C_{11}H_{12}O_2$ NCl, F : 210°. D'autre part, le composé X, chauffé à 80° avec SO_4H_2 conc. se cyclise de nouveau et donne le composé (VI*a*), ou bien chauffé à reflux avec ClH, il perd CO_2 et donne (VI*b*).Enfin l'hydrogénation (PtO_2) du composé (VI) conduit au *triméthyl-1.4.6 carboxéthyl-5 oxycyclobutano-2.3 oxy-2 dihydropyridine* $C_{13}H_{17}O_4N$, F : 55°, celle du composé (VIII) au *triméthyl-1.4.6 éthyl-3 carboxéthyl-5 pyridone (2)* : $C_{13}H_{17}O_2N$, celle du triméthyl-1.4.6 (α-chlorovinyl)-3 pyridone (2) et celle du composé X au *triméthyl-1.4.6 éthyl-3 corboxy-5 pyridine-2* $C_{11}H_{13}O_2N$, F : 211°.


(I)


(II)


(VI)

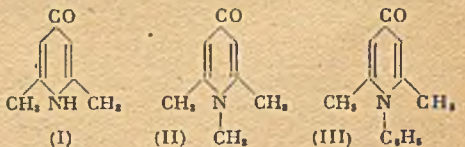

(VI*a*)


(VI*b*) (VII)

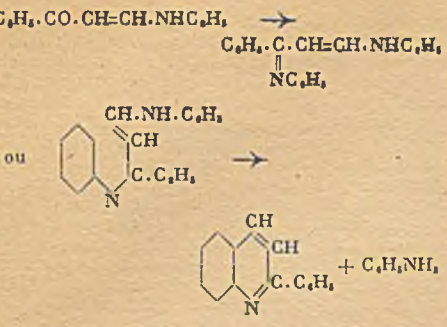
La préparation des dérivés de la pyridine à partir des bromopyridines au moyen de la réaction de Grignard II; Proost W. et Wibaut J. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 971-977). — On a fait réagir la bromo-2-pyridine avec Mg en présence de bromure d'éthyle comme réactif auxiliaire. Le produit de réaction obtenu qui contient du bromure de pyridyl-magnésium a été mis en réaction avec l'acétophénone, la benzophénone ou le benzoate d'éthyle avec formation respectivement de phényl-méthyl- (pyridyl-2)-carbinol, de diphényl-(pyridyl-2)-carbinol ou de *phényl-bis-(pyridyl-2-)-carbinol* F.96°,6. En faisant réagir de la même façon la dibromo-2.6-pyridine avec Mg, on obtient un composé dimagnésien qui avec la benzaldéhyde donne la *bis-(phényl-hydroxy-méthyl-)-2.6-pyridine* F. 144°,1-144°,3.

(Anglais.)

Action de l'ammoniac et des amines primaires sur une cétone α.α'-diacétylénique; Chauvelier J. (*C. R.*, 1941, **212**, 793-794). — Le dipropynyl-carbinol $CH_3-C\equiv C-CHOH-C\equiv C-CH_3$ s'oxyde par le mélange acétochromique en la cétone correspondante $CH_3\equiv C-CO-C\equiv C-CH_3$, F. 81°, Eb_{13} : 90°, *semicarbazone* F. 149°. Par CH_3MgBr → *méthyldipropynylcarbinol*, F. 35°. Par l'ammoniaque en tube scellé à 180° → *lutidone* (I), F. 231°. Par CH_3NH_2 dans les mêmes conditions → N-*méthyllutidone* (II), F. 244°,5. Par l'aniline à 150°, réaction violente, voire explosive → N-*phényllutidone* (III), F. 203°,5, fixant une molécule de ClH en donnant le sel $C_{11}H_{11}ON$, ClH.

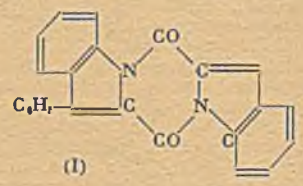

(I) (II) (III)

Cyclisation en quinoléine des anilinométhylène-cétones aromatiques; Montagne M. et Roch M. (*C. R.*, 1941, **213**, 620-623). — La cyclisation des anilinométhylène-cétones n'a pu être réalisée qu'en introduisant dans la molécule le groupement $C=N.C_6H_5$. En chauffant à 180° environ avec un excès d'aniline et un catalyseur de cyclisation (Cl_2Zn ou chlorhydrate d'aniline) le sel de Na ou le dérivé anilinié de l'hydroxyméthylène-acétophénone, on obtient la phényl-2-quinoléine, sans doute selon le schéma ci-dessous, bien que le composé diarylé intermédiaire n'ait pu être isolé. A partir de l'hydroxyméthylène-butyrophénone, on obtient de même la *phényl-2-éthyl-3-quinoléine* inconnue jusqu'ici, $C_{17}H_{15}N$, cristaux, F. 63°, picrate F. 168°, iodométhylate F. 260° (déc.).



Sur les systèmes polynucléaires condensés avec noyaux hétérocycliques, quelques dérivés de la dioxy-6.7-quinoléine; Borsche W. et Barthenheier J. (*Ann.*, 1941, **548**, 50-63). — L'amino-6-pipéronylidène-*p*-toluidine a été condensée avec l'acétophénone en phényl-2-méthylènedioxy-6.7-quinoléine, la *p*-méthoxyacétophénone en *p-méthoxyphényl-2-méthylènedioxy-6.7-quinoléine*. F. 181°, la *p*-chloracétophénone en *p-chlorophényl-2...*, F. 183°, la désoxybenzoïne en *diphényl-2.3-méthylènedioxy-6.7-quinoléine*, F. 148°, l'ester acétylacétique en *méthylènedioxy-6.7-quinaldine-carbonate-3-d'éthyle*, F. 157°-158°, *acide* libre déc. à 295° avec départ de CO_2, la cyclohexanone en *méthylènedioxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-acridine*, F. 137°-138°, la *p*-méthylcyclohexanone en *méthyl-2-méthylènedioxy-6.7...*, F. 190°-191°, la cyclopentanone en *triméthylène-2.3-méthylènedioxy-6.7-quinoléine*, F. 175°-176°, et l'oxo-1-hydrindène en (*hydrindéno-1.2*)-*2.3-méthylènedioxy-6.7-quinoléine*, F.-186°. On a condensé de même l'*amino-6-vératrylidène-p-toluidine*, F. 123° 124°, obtenue par réduction de la *nitro-6...*, F. 139°, avec l'acétophénone en *phényl-2-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 133°, *picrate*, F. 227° (la réduction du *nitro-6-diméthoxy-3.4-cinnamoylméthane*, F. 186°, donne l'*amino-6...* correspondant F. 196°, et non la phényldiméthoxyquinoléine); la *p*-méthoxyacétophénone en *p-méthoxyphényl-2-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 180°, *picrate*, F. 256°; la *p*-chloracétophénone en *p-chlorophényl-2...*, F. 144°; la désoxybenzoïne en *diphényl-2.3-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 156°, identique au produit obtenu par décarboxylation de l'acide diphényl-2.3-diméthoxy-6.7-cinchoninique; l'ester acétylacétique en *diméthoxy-6.7-quinaldine-carbonate-3-d'éthyle*, F. 116°-117°, *acide* libre, F. 238°-240° en se déc. en *diméthoxy-6.7-quinaldine*, Eb_{11} = 185°-190°, *picrate*, F. 222°-223°, s'obtenant également par réduction de la *méthylcétone nitro-6-diméthoxy-3.4-cinnamique*, F. 174°-175° qui résulte de la déshydratation de la *diméthoxy-3.4-nitro-6-phénylcétone lactique*, F. 145°-146°, obtenue par condensation de l'aldéhyde vératrique avec l'acétone; la cyclohexanone en *diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-acridine*, F. 124°, *picrate*, F. 247°, *iodométhylate*, F. 226°-228°; la *p*-méthylcyclohexanone en *méthyl-2-diméthoxy-6.7-tétrahydro*)*1.2.3.4-acridine*, F. 150°; la cyclopentanone en *triméthylène-2.3-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 112°-113°, et l'oxo-1-hydrindène en (*hydrindéno-1.2*)-*2.3-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 197°, *picrate*, F. 266°. La diméthoxy-6.7-quinaldine est condensée avec l'anhydride phtalique en un *dérivé phtalidénique*, F. 207°-208°; elle est déméthylée par IH en *dioxy-6.7-quinaldine*, F. 265°-268°, *chlorhydrate*, 2 $C_{11}H_{11}O_2NCl.H_2O$, F. 233° (déc.), *dérivé dibenzoylé*, F. 151°-152°; (on a aussi déméthylé la phényl-2-diméthoxy-6.7-quinoléine en *phényl-2-dioxy-6.7-quinoléine*, F. 275°, *iodométhylate*, F. 195°, *dérivé dibenzoylé*, F. 177°-178°, condensée avec l'*o*-phénylènediamine en (*phényl-6'-pyridino-*)*2.3.2'.3'-phénazine*, F. 212°-213°, et avec l'*o*-aminophénol en (*phényl-6'-pyridino*)-*2.3.2'.3'-phénoxazine*, F. 240°-242°. La diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-acridine a été condensée avec l'aldéhyde benzoïque, en *benzylidène-4...*. F. 132°, l'anhydride phtalique en *phtalylidène-4...*, F. 219°, l'oxalate d'éthyle en *diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-acridyl-glyoxylate-4-d'éthyle*, F. 208°-209°; et déméthylée en *dioxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-acridine*, F. 325°, *dérivé dibenzoylé*, F. 170°-171°, condensée avec l'*o*-phénylènediamine en (*tétrahydro-5'.6'.7'.8'-quinolino-2'.3'*)-*2.3-phénazine*, F. 350°.

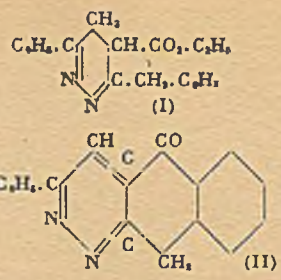
Sur les systèmes polynucléaires condensés avec noyaux hétérocycliques, recherche de cyclisations avec les acides phényl-2.3-pyrrol-carbonique et phényl-2.3-indol-carbonique; Borsche W. et Klein A. (*Ann.*, 1941, **548**, 64-74). — Le chlorure de l'acide triphényl-1.2.5-pyrrol-carbonique-3, *anilide*, F. 171°, *ester méthylique*, F. 156°-157°, est condensé avec C_6H_5 en *triphényl-1.2.5-benzoyl-3-pyrrol*, F. 238°. Le *p*-phényl-α-phénacyl-acétylacétate d'éthyle est transformé par NH_3 en *α-phényl-α-phénacyl-β-aminocrotonate d'éthyle* C_6H_5-CH_2-$C(NH_2)$ = $C(CH_3$-CO-$C_6H_5)$-$CO_2C_2H_5$, F. 166°-167°; lequel est cyclisé par SO_4H_2 *n* bouillant en *phényl-5-benzyl-2-pyrrol-carbonate-3 d'éthyle*, F. 137°, *acide* libre, F. 181°; en remplaçant NH_3 par l'aniline on obtient de même le *diphényl-1.5-benzyl-2-pyrrol-carbonate-3-d'éthyle*, F.) 100-101°, *acide* libre, F. 191°. L'acide phénylpyruvique est condensé avec l'*as*-méthylphénylhydrazine en *acide méthyl-1-phényl-3-indol-carbonique-2*, F. 197°-198°, *chlorure d'acide*, F. 100°, $Eb_{0,1}$ = 180°, lequel est condensé avec C_6H_6 par Cl_3Al en *méthyl-1-oxo-1-indéno-2.3.2'.3'-indol*, F. 147°-148° *dinitrophénylhydrazone*, F. 313°-314°, l'ester benzoylacétique et l'*as*-méthylphénylhydrazine forment une *hydrazone*, F. 128°, cyclisée par ClH en *acide méthyl-1-phényl-2-indol-carbonique-3*, F. 201°-202°, *ester éthylique*, F. 97°. *picrate*, F. 137°-138°, dont le chlorure d'acide est condensé avec C_6H_6 en *méthyl-1-phényl-2-benzoyl-3-indol*. F. 130°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 269°, L'acide benzylpyruvique est condensé avec l'*as*-méthylphénylhydrazine en *acide méthyl-1-benzyl-3-indol-carbonique-2*, F. 194°, *chlorure d'acide*, F. 117°-118°, condensé avec C_6H_6 en *méthyl-9-benzo-2.3-oxo-1-dihydro-1.4-carbazol*, F. 215°-216°. Le *chlorure de l'acide phényl-3-indol-carbonique-2*, F. 164° (déc.), chauffé à 175°-180°, ou dans le nitrobenzène + Cl_3Al, est transformé en une *dicétopipérazine*, laquelle, chauffée avec l'hydrazine dans la pyridine est transformée en *hydrazide phényl-3-indol-carbonique-2*, F. 227°, *dérivé benzylidénique*, F. 237°. La *p-toluylhydrazone phénylpyruvique*, F. 145°-146°, est cyclisée par ClH en *acide méthyl-5-phényl-3-indol-carbonique-2*, F. 219°-220°, dont le *chlorure d'acide*, F. 170°, a été trans-



(I)

formé en *dicétopipérazine* ($C_{16}H_{11}ON)_2$ (I méthylé), F. > 360°.

Sur les systèmes polynucléaires condensés avec noyaux hétérocycliques, sur la phényl-3-diaza-1.2-anthrone et quelques autres dérivés de la pyridazine; Borsche W. et Klein A. (*Ann.*, 1941, 548, 74-82). — La *dihydrazone phénylphénacyl-acétylacétique*, F. 162°-163°, se transforme, par une longue ébullition de sa solution alcoolique en un *ester* cyclique (I), F. 115°,

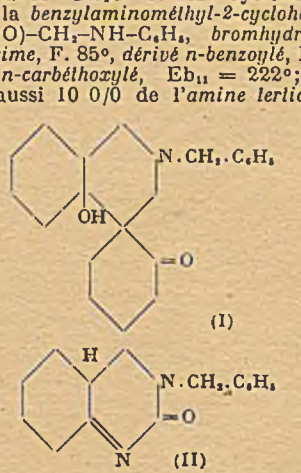


(I)

(II)

oxydé par CrO_3 en *phényl-6-benzyl-3-pyridazine-carbonale-4 d'éthyle*, F. 77°-78°, *acide* libre, F. 195°-196° (déc.), décarboxylé à 200°-210° en *phényl-6-benzyl-3-pyridazine*, F. 142°. Le chlorure de l'acide phénylbenzylpyridazine-carbonique est cyclisé par Cl_3Al en *phényl-3-diaza-1.2-anthrone* (II), F. 236°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 244°. La *dihydrazone phénacylbenzoylacétique*, F. 118°, a été cyclisée de même en *diphényl-1.6-pyridazine-carbonale-4 d'éthyle*, F. 100°, *acide*, F. 221°, *anilide*, F. 206°; la *dihydrazone phénacyl-acétylacétique*, en *méthyl-3-phényl-6-pyridazine-carbonate-4 d'éthyle*, F. 98°, *acide*, F. 201°, déc. en *méthyl-3-phényl-6-pyridazine*, F. 104°-105°; cette dernière est condensée avec les aldéhydes benzoïque et anisique en *styryl-3-phényl-6-pyridazine*, F. 184°, et (*méthoxy-4'-styryl*)*3...*, F. 200°. L'*acide méthyl-3-phényl-6-dihydro-2.5-pyridazine-carbonamido-2*)*carbonique-4*, F. 254° (déc.), est décarboxylé à 260° en *méthyl-3-phényl-6-dihydro-2.5-pyridazine-carbonamide-2*, F. 147°.

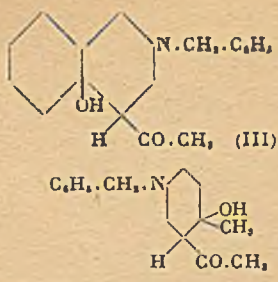
Synthèse et réactions de cétobases-1.3 avec azote secondaire; Mannich C. et Hiéronimus O. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1941, 75, 49-64). — La condensation de la benzylamine avec CH_2O et la cyclohexanone fournit la *benzylaminométhyl-2-cyclohexanone* $C_6H_9(=O)$–CH_2–NH–C_6H_5, *bromhydrate*, F. 129°, *oxime*, F. 85°, *dérivé n-benzoylé*, F. 134°, *dérivé n-carbéthoxylé*, Eb_{11} = 222°; il se forme aussi 10 0/0 de l'*amine lerliaire* (I),



(I)

(II)

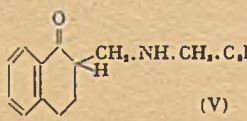
F. 102°, *bromhydrate*, F. 186°; la première a été réduite par l'amalgame de Na en *benzylaminométhyl-2-cyclohexanol*, qui existe sous 2 formes, α, F. 160°-161°, *chlorhydrate*, F. 160°, *dérivé benzoylé*, F. 159°-161°, et β, F. 144°, *dérivé benzoylé*, F. 148°. La benzylaminométhyl-cyclohexanone réagit avec l'acide isocyanique pour donner l'*oxo-2-benzyl-3-octahydroquinazoline* (II), F. 191°, laquelle, chauffée avec ClH concentré, est disproportionnée en *oxo-2-benzyl-3-décahydroquinazoline*, F. 175°, et *oxo-2-benzyl-3-hexahydroquinazoline*, F. 212° (déc.). La réduction de (I) donne une *dioxylase* $C_{11}H_{11}O_2N$, F. 162°, *dérivé diacétylé*, F. 154°. La réaction de CH_2O + acétone sur le bromhydrate de la benzylaminométhylcyclohexanone fournit la *benzyl-2-acétyl-4-oxy-10-décahydroisoquinobenzyl-2-acétyl-4-oxy-10-décahydroisoquinoléine* (III), F. 96°, *chlorhydrate*, F. 195°,



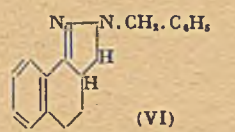
(III)

(IV)

oxime, F. 131°, hydrogénée sur PtO_2 en *benzyl-2-oxyéthyl-4-oxy-10-décahydroisoquinoléine*, F. 115°-117°, *bromhydrate*, F. 240°-241°, et transformée par SO_4H_2 concentré, à 0°; en *benzyl-2-acétyl-4-octahydroisoquinoléines* sirupeuses A, *perchlorate*, F. 146°, et B, *perchlorate*, F. 201°, donnant par hydrogénation la même *benzyl-2-acétyl-4-décahydroisoquinoléine*, *oxalate*, F. 156°; on a obtenu, avec le même bromhydrate, CH_2O et l'acétophénone, ou la β-chloropropiophénone, la *benzyl-2-benzoyl-4-oxy-10-décahydroisoquinoléine*, F. 164°, *chlorhydrate*, F. 214°, transformée par SO_4H_2 concentré en *benzyl-2-benzoyl-4-octahydroisoquinoléine*, F. 97°. La condensation du chlorhydrate de benzylamine avec CH_2O et l'acétone fournit le *benzylamine-1-oxo-3-butane*, CH_2–CO–CH_2–CH_2–NH–CH_2–C_6H_5, huile, Eb_4 = 155°, *chlorhydrate*, F. 162°, *bromhydrate*, F. 124°-126°, *chlorhydrate de l'oxime*, F. 151°, donnant avec l'acide isocyanique, la *benzyl-1-oxobutyl-1-urée*, F. 120°-121°, réduite par l'amalgame de Na en *benzylamino-1-oxy-3-butane*, Eb_3 = 122°-123°, *bromhydrate*, F. 57°, *dérivé p-nitrobenzoylé*, F. 236°, *chlorhydrate* de ce dernier, F. 191°; *benzylamino-1-bromo-3-butane*, liquide, *bromhydrate*, F. 212°, *benzylamino-1-butène-2*, Eb_{13} = 98°, *chlorhydrate*, F. 134°-135°. La condensation du chlorhydrate de benzylamino-1-oxo-3-butane avec CH_2O et l'acétone fournit la *benzyl-1-oxy-4-méthyl-4-acétyl-5-pipéridine* (IV), huile, Eb_{13} = 223°, *bromhydrate*, F. 175°, *perchlorate*, F. 201°, *dérivé diacétylé*, F. 129°-131°. Le chlorhydrate de benzylamine, CH_2O et la benzylidène-acétone fournissent la *benzylamino-1-benzylidène-4-butanone-3*, F. 50°-51°, *chlorhydrate*, F. 182°-184° (déc.), réduite en *benzylamino*-1-*benzyl-4-butanol*-3, F. 87°-89°, *chlorhydrate*, F. 99°-100°, et de la *benzyl-1-oxy-4-styryl-4-cinnamoyl-5-pipéridine*, F. 148°. Le chlorhydrate de benzylamine, CH_2O et l'α-tétralone donnent la *benzylaminométhyl-3-oxo-4-tétraline* (VI), *chlorhydrate*, F. 160°,



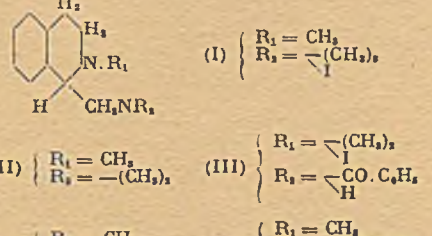
(V)



(VI)

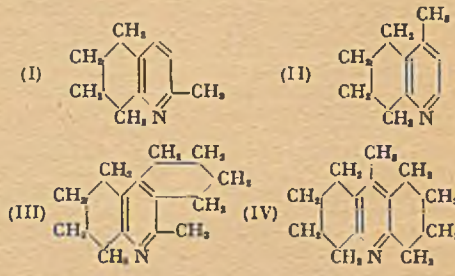
réagissant avec l'isocyanate pour former un *dérivé pyrimidique*, $C_{14}H_{12}ON_2$, F. 208°, *dérivé nitrosé* $C_{14}H_{11}O_2N_3$, F. 94°; la réduction de ce dérivé nitrosé par Sn + ClH donne le *benzyl-2-tétrahydrobenzindazol*, (VI), *chlorhydrate*, F. 173°. Avec l'acétophénone on obtient de même la *benzylaminopropiophénone*, F. 67°, *chlorhydrate*, F. 163°, condensée avec l'acide isocyanique en *benzyl-1-benzoyl-éthyl-1-urée*, F. 131°, et la *benzyl-1-oxy-4-phényl-4-benzoyl-5-pipéridine*, F. 116°; et avec la cyclopentanone, la *benzylaminométhyl-2-cyclopentanone*, *chlorhydrate*, F. 157° (déc.), *benzyl-1-cyclopentanonylméthyl-1-urée*, F. 126°-127°. On a préparé, comme ci-dessus, avec la *méthylènedioxy-3.4-benzylamine*, la *méthylènedioxybenzyl - cyclohexanonylméthylamine*, F. 155°-156°, *dérivé benzoylé*, F. 118° (avec un peu de *base tertiaire*, F. 167°, correspondant à (I), condensée avec l'acide isocyanique en *oxo-2-méthylenedioxybenzyl-3-octahydroquinazoline*, F. 168°; la *méthylènedioxybenzyl-3-acétyl-4-oxy-10-décahydroisoquinoléine*, F. 127°; le *méthylène dioxybenzylamino-1-oxo-3-butane*, *chlorhydrate*, F. 176°; la *méthylène dioxybenzylaminométhyl-3-oxo-4-tétraline*, chlorhydrate F. 186°, donnant avec l'isocyanate l'*oxo-2-méthylènedioxybenzyl-3-hexahydronaphtopyrimidine*, F. 228°; l'ω-*méthylène dioxybenzylaminopropiophénone*, *chlorhydrate* F. 187°, *urée* correspondante F. 144°; la *méthylènedioxybenzylamino-1-benzylidène-4-butanone-3*, *chlorhydrate*, F. 186° hydrogénée en *...benzyl-4...*, *chlorhydrate*, F. 205°; la *méthylène dioxybenzylaminométhyl-2-cyclopentanone*, *chlorhydrate*, F. 161°-162° (déc.), *urée* correspondante, F. 160°; et le *benzyl-benzylamino-cyclohexanonylméthane*, *chlorhydrate*, F. 154°.

L'hydrogénation catalytique de la cyano-1 benzoyl-2 dihydro-1.2 isoquinoléine (« composé de Reissert » de l'isoquinoléine); Rupe H. et Frey W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 673-683). — La cyano-1 benzoyl-2 dihydro-1.2 quinoléine est hydrogénée sous 140 atm. à 90°-110° en présence de Ni. Il y a comme dans le cas du dérivé de la quinoléine (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 20, 209) transposition du groupe benzoyle et formation de la benzoylamino méthyl tétrahydroisoquinoléine, F. 125°. On en prépare une nitrosoamine, F. 127°, qui peut être réduite par l'hydrazine et les dérivés acétylés-1 et benzoylé-1, F. 201°, et prismes, F. 144°. La saponification par HCl donne l'aminométhyl-1 tétrahydroisoquinoléine Eb_{12} : 153° (chlorhydrate déc. 281°; perchlorate, F. 117°; picrate, F. 186°; citrate, F. 166°; oxalate, déc. 148°; tartrate, F. 125°; dérivé avec la phénylthiourée, F. 188°, avec l'urée, F. 173°); par action de l'ester chlorocarbonique ou du phosgène on obtient un mono et un diuréthane, le premier se cyclise en imidazolone. La base libre, ainsi que son dérivé benzoylé sont méthylés par ICH_3, sous pression on prépare les composés I, F. 199° et II Eb_{12} : 135° et III et à la pression ordinaire I-II-IV Eb_{12} : 143°,5 et V prismes, F. 122°. En outre on obtient encore IV par saponification de V.

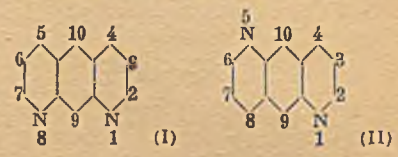


(Allemand.)

Condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde acétique et l'ammoniaque en présence d'oxyde d'aluminium; Tchitchibabine A. et Barkovsky C. (*C. R.*, 1941, 212, 914-916). — La condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde acétique et l'ammoniaque peut donner les produits (I), (II), (III) et (IV). Conformément aux règles énoncées dans un précédent travail (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 522), la condensation faite en autoclave à 180°-200° a donné les produits de l'α-condensation (I) et (III) avec des traces de (II). Mais à température plus élevée, 370°-400° en présence d'oxyde d'Al comme catalyseur, on a réalisé les produits de la γ-condensation : 1° *tétrahydrolépidine* (II), liquide d'odeur forte caractéristique, Eb_{11} : 123°,5, d_4^0 = 1,0231, d_4^{15} = 1,0405, n_D^{15} = 1,5466; *picrate*, $C_{10}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$, aiguilles plates, F. 180°; par oxydation manganique, *acide pyridine 1.2.3-carbonique* ou α-*carbo-cinchoméronique*, F. 250°; *chloroplatinate* $(C_{10}H_{13}N)_2.Cl_4Pt$ grandes aiguilles, F. 220° (déc.); 2° *tétrahydrométhyl-2-acridine*, liquide, Eb_{11} : 186°-188°; *picrate*, prismes, F. 167°-169°; *chloroplatinate* $(C_{14}H_{13}N)_2.Cl_4Pt$, noircissant et se décomposant lentement à 100°. *Tétrahydroquinaldine* (1), Eb_{11} : 104°, d_4^{20} = 1,00008, d_4^{t} = 1,0185, $n_D^{14,5}$ = 1,5379.



Sur les benzodipyridines linéaires et angulaires. VI. (1,5 anthrazoline et 4,5 phénanthroline) et Note sur la préparation du nickel de Raney; Ruggli P. et Preiswerk E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 478). — Les auteurs adoptent pour les dibenzo pyridines linéaires le nom d'anthrazolène ou diazaanthracène et la numérotation des formules (I et II)



L'aldéhyde nitrotéréphtalique servant à la synthèse des composés de type II est préparé suivant Low (*Ann.*, **1885**, p. 231-364) réduit dans différentes conditions il ne donne naissance qu'à des produits de condensation; il se condense avec le diazométhane de façon qui n'a pu être précisée. Accompagnée d'une décarboxylation, sa condensation avec l'acide malonique fournit l'acide nitro *p*-phénylènediacrylique, déc. à 300°-305° (ester : diméthylique : F. 166°, diéthylique : F. 125°, diamylique : F. 93°-94°). Cet acide est réduit à froid et avec le N-Raney en acide amino *p*-phénylènediacrylique, flocons jaunes difficilement solubles, brunissant vers 280° (dérivés : N-diacétylé, déc. 300°-315°; N-monoacétylé, F. 168°; esters mono et diéthylique, F. 159° et F. 178°). Par ébullition prolongée dans ClH concentré, l'acide amino-*p*-phénylèneacrylique se transforme en acide carbostyrilacrylique-7 : poudre cristalline blanche brunissant à 330°-335° (ester éthylique, F. 209°-210°) qui, chauffé avec Cl_3P et versé dans C_2H_5OH, donne le méthoxy-2 quinoléineacrylate-7 de méthyle, aiguilles blanches, F. 193°-195°. La réduction catalytique à chaud ou prolongée à froid transforme l'acide nitro-*p*-phénylènediacrylique en acide amino-*p*-phénylènedipropionique qui, par cyclisation spontanée, donne l'acide dihydro-3-4 carbostyrilpropionique-7, F. 240° (esters : méthylique, F. 142°-143°; éthylique, F. 123°-124°).

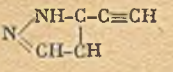
L'acide carbostyrilacrylique-7 chauffé pendant trois heures avec NO_3K dans SO_4H_2 concentré est nitré en position 6. L'acide dihydrocarbostyrilpropionique se nitre rapi-

dement en 6 et, par action prolongée, en 6-8 (acide nitro-6..., F. 260°; acide dinitro-6,8, F. 234°-235°; ester éthylique de l'acide mononitré, F. 137°-138°; ester méthylique de l'acide dinitré, F. 166°). La réduction catalytique (Ni-Raney) à froid de l'acide mononitré conduit à la dioxo-2.6 octahydroanthrazoline-1.5 : flocons blancs brunissant à 360°, l'acide dinitré est également facilement réduit et cyclisé selon toute vraisemblance en amino-9 dioxo-3.6 phénanthrolène-4.5, l'amine libre très sensible à l'air n'a été obtenue que sous forme de dérivé N-acétylé, déc. à 310° et de chlorhydrate. La transformation de la dioxooctahydroanthrazoline en dérivé déshydrogéné par préparation intermédiaire de dérivés halogénés est difficile. Elle réussit par traitement avec PCl_5 dans $POCl_3$ à 130°-160°, il se fait une tétrachloroanthrazoline, cristaux, F. environ 300° (déc.) qui traité par IH — CH_3CO_2H à 150° en tube scellé donne avec un mauvais rendement un monohydrate de 1.5-anthrazoline, F. 240°-242°.

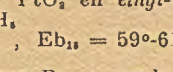
(Allemand.)

(+) Dihydro-codéine et (+) dihydromorphine à partir de la sinoménine; Goto K. et Arai T. (*Ann.*, 1941, **547**, 194-200). — L'hydrogénation catalytique, sur PtO_2 de la (+)dihydrocodénone fournit presque quantitativement la (+)*dihydrocodéine*, F. 110°, déméthylée par IH en (+) dihydromorphine. Cette (+)dihydrocodeine a aussi été transformée en (+) *dihydrochlorocodide* $C_{19}H_{22}O_3NCl$, F. 173°, et ce dernier en (+) *désoxycodéine-C* $C_{18}H_{21}O_2N$, F. 103°.

Sur le pyrazyl-5-acétylène et le dipyrazyle-5.5'; Kuhn R. et Heukel K. (*Ann.*, 1941, **549**, 279-285). — La réaction du diazométhane sur le diacétylène, dans l'éther anhydre, à la température ordinaire (2 jours), fournit le *pyrazyl-5-acétylène*



F. 45°-46°, Eb_4 = 86°-87°, *picrate*, F. 122°-124°, hydrogéné sur Pt O_2 en *éthyl-5-pyrazol*, Eb_{11} = 90°, *picrate*, F. 128°,5-129°,5. Avec une proportion double de diazométhane, et à 0°, il se forme du *dipyrazyle-5.5'*, F. 255°-256°, s'obtenant aussi par action d'un excès de diazométhane sur le pyrazylacétylène à 0° (3 semaines). La vinyl-5-pyrazoline a été hydrogénée sur PtO_2 en *éthyl-5-pyrazoline*



, Eb_{11} = 59°-61°, laquelle déshydrogénée par Br ou par le tétracétate de Pb n'a pas donné de bipyrazoline, mais l'éthyl-5-pyrazol.

L'hydrogénation catalytique de quelques dérivés benzimidazole; Hartmann M. et Panizzon L. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1692-1695). — On ne peut hydrogéner le benzimidazole ni sous pression en présence de Ni, ni en présence de Pt dans différents solvants. En utilisant la méthode d'Adams on hydrogène rapidement les dérivés substitués en 2. On prépare ainsi les *méthyl-2, éthyl-2, diméthyl-1.2, tétrahydrobenzimidazoles* et, à partir du dérivé phényl-2, le *cyclohexyl-2 tétrahydrobenzimidazole*. Les méthyl-1, diméthyl-2.5, éthyl-1 diméthyl-2.6 benzimidazole ne sont pas hydrogénés et l'éthoxy-5 méthyl-2 benzimidazole est transformé en *méthyl-2 tétrahydrobenzimidazole*.

(Allemand.)

Spectres Raman des dicéto-2.5-pipérazines; Sannié C. et Poremski V. (*C. R.*, 1941, **212**, 786-788). — Les auteurs ont déterminé les spectres Raman des solutions aqueuses de glycocolle, glycyl-glycine, anhydride de glycocolle, alanine, sarcosine alloxane. Les résultats montrent que la cyclisation amène dans les spectres des acides aminés des perturbations importantes affectant toutes les régions spectrales. Le spectre de la glycyl-glycine est déjà très différent de celui du glycocolle et ceux des anhydrides encore plus. La bande correspondant au groupement COOH est vers 1615 cm^{-1} dans les acides α-aminés; elle s'étale entre 1575 et 1675 cm^{-1} dans la glycylglycine et se dédouble (1520, 1540 et 1650 cm^{-1}) dans les anhydrides. La bande de 1650 cm^{-1} doit être attribuée à une double liaison C = O altérée par un pont d'hydrogène; la bande de 1530 cm^{-1} est vraisemblablement due à la présence d'une liaison C = N dans un cycle. La coexistence de ces deux liaisons ne peut s'expliquer que par une résonance entre les deux formes.

Dérivés diméthylés-2.3 et 3.4 de la thiosemicarbazide; Cattelain E. (*C. R.*, 1941, **213**, 308-310). — L'action de ICH_3 sur la thiosemicarbazide $S{=}C{<}^{NH_2}_{NH{-}NH_2}$ donne un iodhydrate de diméthyl-2.3-thiosemicarbazide qui n'a pu être isolé à l'état cristallisé mais a donné avec des aldéhydes des iodhydrates de diméthyl-2.3 semicarbazones : avec l'aldéhyde benzoïque, $C_{10}H_{13}N_3S$, IH, F. 187°; avec l'aldéhyde anisique $C_{11}H_{15}N_3OS$, IH, F. 195°. L'auteur assigne à la diméthyl-2.3-thiosemicarbazide la formule :

$$CH_3.S.C{<}^{NH}_{N(CH_3).NH_2}$$

dérivée de la forme tautomère :

$$S.C{<}^{NH}_{N(CH_3).NH_2}$$

et donne une confirmation expérimentale de cette représentation. L'action de ICH_3 sur la méthyl-4-thiosemicarbazide donne un précipité d'iodhydrate de diméthyl-3.4-thiosemicarbazide $C_4H_{11}N_3S$, IH, F. 160°,5, se combinant également avec les aldéhydes et les cétones en donnant des iodhydrates de diméthyl-3.4-thiosemicarbazones : avec l'aldéhyde benzoïque $C_{10}H_{13}N_3S$, IH, F. 162°; avec l'aldéhyde anisique $C_{11}H_{15}N_3OS$, IH, F. 139°-140°. La formule à donner à la diméthyl-3.4-thiosemimicarbazide est :

$$CH_3.S.C{<}^{N{-}CH_3}_{NH{-}NH_2}$$

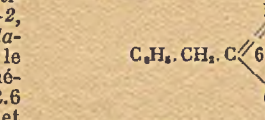
En effet la combinaison de l'iodhydrate avec l'acide phényl-pyruvique conduit à une diméthyl-3.4-thiosemicarbazone de l'acide pyruvique $C_{11}H_{13}O_2N_3S$, F. 154°,5, qui n'est pas cyclisable et à laquelle on doit donc attribuer la formule :

$$C_6H_5.CH_2.C(COOH){=}N.NH.C{<}^{S.CH_3}_{N.CH_3}$$

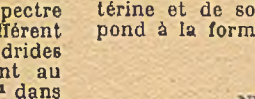
car l'autre forme possible :

$$C_6H_5.CH_2.C(COOH){=}N.N{=}C{<}^{S.CH_3}_{NH.CH_3}$$

se cyclise par déshydratation en dérivé diméthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



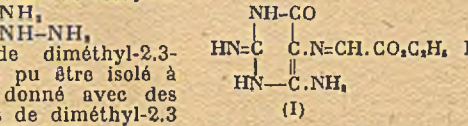
Méthylation et poids moléculaire de la leucoptérine; Wieland H. et Decker P. (*Ann.*, 1941, **547**, 180-184). — La leucoptérine n'est pas méthylée par le diazométhane dans l'éther anhydre, mais dans CH_4O additionné de 10 0/0 d'eau, elle donne deux *dérivés triméthylés*, α, $C_9H_{11}O_2N_5$ + 0,5 H_2O, F. 135°, devenant anhydre à 190° dans le vide, soluble dans l'alcool, et β, infusible à 300°, devenant anhydre à 135°, presque insoluble dans l'alcool. La détermination des poids mol. de la leucoptérine et de son dérivé triméthylé, correspond à la formule simple (I). La désimino-



(I)

leucoptérine fournit un *dérivé tétraméthylé*. F. 230°. La leucoptérine, traitée par Cl, en solution aqueuse, vers 60°-70°, donne de l'oxalylguanidine.

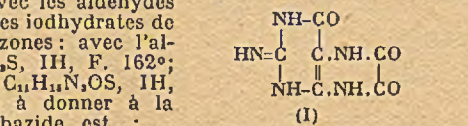
Constitution et synthèse de l'anhydroleucoptérine; Purrmann R. (*Ann.*, 1941, **548**, 284-292). — La condensation de la triamino-2.4.5-oxy-6-pyrimidine avec l'alcoolate du glyoxylate d'éthyle fournit une *azométhine* (I), qui n'a pu être cyclisée. La



(I) (II)

condensation de la même triamino-oxypyrimidine avec l'hydrate de l'ester mésoxalique se produit avec cyclisation et conduit à l'*acide isoxanthoptérine-carbonique* (II), décarboxylé à 260° en *isoxanthoptérine* ou *anhydroleucoptérine* $C_5H_5O_2N_5$; il se forme aussi l'*acide xanthoptérine-carbonique* isomère jaune, qui devient prépondérant si la condensation est faite en présence de SO_4H_2 au lieu d'acide acétique, décarboxylé et hydrogéné par IH en *dihydroxanthoptérine* $C_5H_7O_2N_5$; cette dernière est oxydée par O en présence de Pt, en *xanthoptérine* $C_5H_5O_2N_5$.

Contribution à l'étude de la leucoptérine; Schopf C. et Reichert R. (*Ann.*, 1941, **548**, 82-94). — La *leucoptérine* (I) ou



(I) (II)

amino-2-trioxy-6.8.9-ptéridine, a été purifiée par l'intermédiaire de son *sel de K* $C_5H_4O_5N_5K$, cristallisé; elle est hydrolysée en *désiminoleucoptérine* ou *tétraoxy-2.6.8.9-ptéridine* (CO à la place de C = NH dans I), F. 150°, déc. à 160°. (I) est transformée par PCl_5 en *tétrachloro-2.6.8.9-ptéridine* (II), F. 161°, sublimable dans le vide à 110°-125°, régénérant la désiminoleucoptérine par chauffage avec HONa à 25 0/0 à 140°; par l'action de HONa 0,75 *n*, à 80°, (II) est transformée en *dichloro-2.6-dioxy-8.9-ptéridine*, déc. à 266°-270°, cristallisant avec 1,5 H_2O; la réaction de NH_3 sur la tétrachloroptéridine fournit une *monoaminotrichloroptéridine*, F. 204°-206° (déc.).

Réactions de chloruration et de nitration des porphyrines et des chlorines; Eischer H. et Klendauer W. (*Ann.*, 1941, **547**, 123-139). — La réaction de ClH + H_2O_2 sur la pyrroporphyrine fournit le dichlorhydrate de la *tétrachloropyrroporphyrine* $C_{34}H_{34}O_2N_4Cl_4$, aiguilles, donnant avec l'acétate de Cu, le *complexe Cu de la trichloropyrroporphyrine* $C_{34}H_{31}O_2N_4Cl_3Cu$, F. >300°. L'ester méthylique de la pyrroporphyrine-haemine, $C_{37}H_{39}O_4N_4FeCl$, conserve son groupe FeCl par ce traitement; il ne se forme pas de dérivé tétrachloré, on a isolé une petite quantité de pyrroporphyrine à côté de 3 porphyrines. La pyrrohaemine a donné les *dérivés mono-* et *dichloré de l'ester*

méthylique de la pyrroporphyrine $C_{32}H_{36}O_3N_4Cl$ et $C_{32}H_{34}O_3N_4Cl_2$ (après méthylation par CH_2N_2); la deutérohaemine conduit de même à l'*ester méthylique de la monochlorodeutéroporphyrine* $C_{31}H_{33}O_4N_4Cl$, F. 215°. La nitrophylloporphyrine a été bromée par Br, puis estérifiée en *ester méthylique de la bromonitro-6-phylloporphyrine*, F. 211°. La pyrroporphyrine est nitrée par NO_3H concentré à 0°, puis estérifié en *ester méthylique de la mononitropyrroporphyrine* $C_{33}H_{35}O_4N_5$, F. 209°, *haemine* correspondante $C_{33}H_{35}O_4N_4FeCl$, F. >300°; la deutéroporphyrine et la mésoporphyrine sont transformées de même respectivement en *ester méthylique de la nitrodeutéroporphyrine* $C_{32}H_{33}O_4N_5$, F. 163°, et *ester diméthylique de la mononitromésoporphyrine*, F. 165°. La rhodoporphyrine, traitée par NO_3H, puis par CH_2N_2, fournit l'*ester diméthylique de la nitrorhodoporphyrine* $C_{34}H_{37}O_8N_5$, F. 192°, *complexe Cu* $C_{34}H_{35}O_8N_5Cu$, F. 220°; la phaeoporphyrine a_4 conduit à un *ester diméthylique nitré* $C_{34}H_{40}O_7N_4$, F. 263°, et la mésochlorine e_8 à $C_{35}H_{40}O_8N_4$, F. 115°.

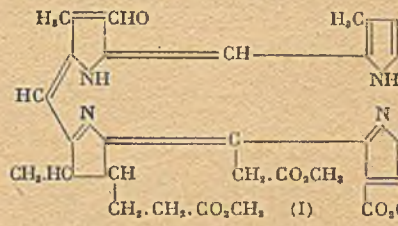
Sur quelques dérivés nouveaux de la purpurine-18; Fischer H. et Gibian H. (*Ann.*, 1941, 547, 216-233). — La purpurine-18, produit de dégradation de la chlorophylle, a été transformée en *ester méthylique* isolé à l'état de *dérivé zincique* $C_{34}H_{32}O_3N_4Zn$, infusible à 300°, *oxime, éther méthylique de cette oxime, hydrazone de l'ester méthylique*, suintant à 264°. La purpurine, traitée par la méthylamine et estérifiée, donne la *méthyl-amide de l'ester p_4-diméthylique de l'acide chlorine-carbonique* $C_{34}H_{41}O_5N_5$, suintant à 155°, transformée par CH_3ONa en *méthylimide de l'ester méthylique de la purpurine*-18, $C_{35}H_{37}O_4N_5$, infusible à 300°; on a aussi préparé la *pipéridide de l'ester p_4-diméthylique de l'acide chlorine-carbonique*, F. 199°. Le complexe zincique de l'ester-méthylique de la purpurine a été hydrogéné sur Pd en *ester méthylique de la mésopurpurine*-18, *oxime* $C_{34}H_{37}N_5O_5$, *éther méthylique de cet oxime* $C_{35}H_{39}N_5O_5$, F. 260°-280°, *hydrazone de l'ester méthylique*, infusible à 300°; la *méthylamide et la pipéridide de l'ester p_4-diméthylique de l'acide mésochlorine-carbonique*; et la *méthylimide de l'ester méthylique de la mésopurpurine*-18. Tous ces composés se différencient par leurs spectres d'absorption.

Sur les dérivés chlorés des chlorophylporphyrines, phorbides et chlorines; Fischer H. et Dietl E. (*Ann.*, 1941, 547, 234-256). — L'ester méthylique de la phylloérythrine est transformé par ClH + H_2O_2 en un *dérivé monochloré* $C_{34}H_{33}O_3N_4Cl$, aiguilles brun clair, suintant à 241°, non F. 300°, *complexe cuivrique*, F. 275°, *oxime*, infusible à 340°. On a préparé de même l'*ester diméthylique a_4 de la monochlorophaeoporphyrine* $C_{35}H_{35}O_5N_4Cl$, lamelles, F. 272°, *complexe cuivrique*, F. 205°; le *monochloro-oxy-mésométhyl-phaeophorbide a*, F. 196°, le *dérivé monochloré de l'ester triméthylique de l'oxymésopurpurine*, $C_{37}H_{41}O_8N_4Cl$, lamelles hexagonales, F. 176°, *complexe cuivrique*, F. 174°, *complexe ferreux* $C_{37}H_{40}O_8N_4FeCl$, F. 256°. La chloruration du triester 7 de la mésopurpurine a donné le dérivé chloré précédent F. 176°; sa nitration donne un *dérivé mononitré* $C_{37}H_{41}O_8N_5$, F. 128°. Le monochlorooxymésométhylphaeophorbide, traité par HOK + CH_4O + pyridine, donne la *dioxymésochlorine* e_4, F. 123°. L'ester diméthylique de la mesorhodochlorine et l'ester triméthylique-7 de la purpurine ont été chlorés respectivement en $C_{34}H_{31}O_5N_4Cl_3$, F. 150°, et $C_{37}H_{39}O_7N_4Cl_3$, F. 151°.

Nouvelles réactions des formylporphyrines; Fischer H. et Mittermain J. (*Ann.*, 1941, 548, 147-183). — La phylloporphyrine est chlorée par ClH + H_2O_2 en $C_{33}H_{33}O_3N_4Cl$, F. 211°. L'ester méthylique de la γ-formylpyrroporphyrine, *dérivé ferreux* $C_{33}H_{34}O_3N_4FeCl$, F. 305°, est bromé dans l'acide acétique en un *dérivé bromé-6* $C_{33}H_{33}O_3N_4Br$, F. 241°, et l'ester méthylique de la γ-cyanopyrroporphyrine en un *dérivé bromé-6*, $C_{33}H_{34}O_3N_5Br$, F. 259°, lequel réagit avec $Cu_2(CN)_2$ pour donner l'*ester méthylique de la 6-γ-dicyanopyrroporphyrine* $C_{34}H_{34}O_3N_6$, F. 258°. Le nitrile malonique a été condensé, par la pyridine, avec l'ester méthylique de la γ-formylpyrroporphyrine en ester méthylique de la γ-ω-*dicyano-vinylpyrroporphyrine*, F. 272°, *complexe zincique* $C_{36}H_{34}O_3N_6Zn$, F. 310°; l'ester diméthylique de la chloroporphyrine l_3, en $C_{37}H_{36}O_4N_5$, F. 200°; l'ester diméthylique de la rhodoporphyrine en *ester diméthylique de la γ-ω-dicyanovinyl-rhodoporphyrine* $C_{36}H_{36}O_4N_6$, F. 271°-272°; l'hydrogénation sur PtO_2 du complexe zincique ci-dessus a donné l'*ester méthylique de la γ-ω-dicyano-éthylpyrroporphyrine*, F. 254°-255°, hydrolysé par ClH à 20 0/0, puis méthylé par le diazométhane en *ester diméthylique de l'acide pyrroporphyrine-γ-propionique*, F. 195°. La γ-formylpyrroporphyrine est transformée par CH_3MgI en *ester méthylique de la γ-oxyéthylpyrroporphyrine*, F. 227°. La γ.ω-dicyanovinylpyrroporphyrine est hydrolysée et décarboxylée en *acide pyrroporphyrine-γ-acrylique, ester diméthylique*, F. 254°; cet acide réagit avec l'hydroxylamine pour donner une substance, F. 260°, qui paraît être l'oxime de la γ-formylpyrroporphyrine plutôt que l'oxime de la γ-acétylpyrroporphyrine attendue; l'hydratation du même acide acrylique conduit à l'*ester diméthylique de l'acide pyrroporphyrine-γ-(β-oxypropionique)*, $C_{36}H_{42}O_5N_4$, F. 245°. L'ester méthylique de la γ-formylpyrroporphyrine, chauffé avec HOK + CH_4O, donne l'*acide pyrroporphyrine-γ-carbonique, ester diméthylique*, F. 275°. L'oxydation de la formyl-6-phylloporphyrine par l'air, en présence d'une trace de IH, conduit à la *méthoxy-9-désoxyphyllérythrine*, F. 215°. L'ester méthylique de la cyano-6-phylloporphyrine a été hydrolysé en *amide-6*, suintant à 265°, F. 288°, régénérant le nitrile primitif par déshydratation au moyen de l'anhydride acétique; l'amide est hydrolysée en chloroporphyrine l_4. On a examiné les spectres d'absorption des produits de réaction du chlorhydrate de cystéine, en présence d'un peu de pyridine, sur la formyl-6-pyrrohaemine, la γ-formylpyrrohaemine, la formyl-6 et la γ-formylpyrroporphyrine; les esters, diméthylique du phaeophorbide *b*, triméthyliques de la rhodine *g*, et de la formyl-2-chlorine e_6; ainsi que des produits de l'action de ClH + CH_4O sur la formyl-6 et la γ-formylpyrrohaemine, la formyl-6 et la γ-formylpyrroporphyrine.

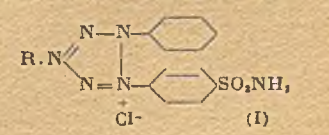
Sur l'hydrogénation des dérivés vinylés en composés méso, par l'hydrate d'hydrazine; Fischer H. et Gibian H. (*Ann.*, 1941, 548, 181-194). — L'ester méthylique-18 de la purpurine est transformé par l'hydrazine, en présence de pyridine, en *hydrazone de l'ester méthylique-18 de la mésopurpurine* $C_{34}H_{38}O_4N_6$, inf. 260°. On a réduit par l'hydrazine, l'ester triméthylique de la chlorine-p_6 en *ester triméthylique* de la *mésochlorine-p_6*, $C_{35}H_{42}O_4N_4$, F. 201°, l'ester diméthylique de la *chlorine l_3*, en... *mésochlorine-l_3* $C_{35}H_{42}N_4(O_4)$, F. 150°; l'ester diméthylique de l'isochlorine-l_4 en... *mésoisochlorine-l_4*, F. 199°; l'ester triméthylique de la chlorine-l_3, en... *mésochlorine-l_3*, $C_{37}H_{44}O_4N_4$, F. 182°; l'ester méthylique du pyrophaeophorbide *a* en... *mésopyrophaeobordide a* $C_{34}H_{38}O_3N_4$, F. 232°, *oxime*, inf. 300°. Le phaeophorbide-*a* est transformé en *ester méthylique de l'hydrazide mésochlorine-l_3-carbonique-6, dérivé benzoylé* $C_{43}H_{48}O_6N_6$, F. 227°; la protoporphyrine en *ester de la mésoporphyrine* $C_{36}H_{42}O_4N_4$, F. 208°; l'haemine en *ester de la mésoporphyrine* $C_{36}H_{42}O_4N_4$, F. 208°, et en *ester de la mésohaemine*, complexe ferreux $C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$, F. 246°.

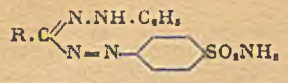
Sur les phorbin- et chlorinaldéhydes et leurs transformations; Fischer H. et Walter H. (*Ann.*, 1941, 549, 44-80). — Étude de l'oxydation du groupe vinyle des phorbides et chlorines en groupe formyle, par MnO_4K dans la pyridine; il se forme en même temps des acides et des glycols. C'est le triester méthylique de la chlorine e_6 qui a donné le meilleur Rt en dérivé formylé, l'*ester de la desvinyl-2-formyl-2-chlorine-e_6* (I), F. 222°; *oxime*, F. 155° « déshydratée »



en cyano-2 correspondant, F. 230°; isomérisé par IH en *ester de la desvinyl-2-formyl-2-chloroporphyrine-e_6*, F. 273°; il se forme en outre l'*acide carbonique-2* correspondant, isolé à l'état d'*ester tétraméthylique*, $C_{37}H_{42}O_9N_4$, F. 253°; et le *glycol-2* correspondant (CHOH–CH_2OH à la place de CHO dans I) $C_{37}H_{44}O_8N_4$, F. 130°; le dérivé formylé, chauffé avec HOK + CH_4O + pyridine est cyclisé en *diester du desvinyl-2-formyl-2-phaeoborbide* $C_{35}H_{36}O_6N_4$, F. 247°, oxyde en *acide carbonique-2* correspondant, F. 266°; on a aussi préparé l'*ester du desvinyl-2-glycoyl-2-pyrophaeophorbide a*, $C_{34}H_{34}O_5N_4$, et le *desvinyl-2-formyl-2-méthylpyrophaephorbide a*, F. 168°. On a cyclisé le triester de la desvinyle-2-carbonique-2-isochlorine e_4 en *desvinyl-2-carbonique-2-pyrophaeophorbide a*, F. 249°; et le triester de la desvinyl-2-carbonique-2-chlorine e_6 en *desvinyl-2-carbonique-2-pyrophaeophorbide a*, F. 257°. L'oxydation de l'ester diméthylique de la chlorine e_4 a fourni le *diester de la desvinyl-2-formyl-2-chlorine e_4*, $C_{34}H_{31}O_5N_4$, F. 193°, le *glycol-2* correspondant, incristallisable, et l'*acide carbonique-2*, isolé à l'état de *triester* $C_{38}H_{40}O_9N_4$, F. 194°. Le diester de l'isochlorine e_4 a été oxydé en ... *formyl-2...*, $C_{34}H_{33}O_5N_4$, F. 221°, *oxime*, F. 190°, *dérivé acétylé de l'oxime*, F. 171°, *acide carbonique-2... triester*, F. 199°, et *glycoyl-2...* obtenu à l'état de traces; le dérivé formylé, traité par Mg + CH_3I dans l'éther + pyridine a donné le *diester de l'α-oxy-2-mésoisochlorine e_4*. La purpurine-7 a été oxydée en *desvinyl-2-formyl-2-purpurine-7*, F. 142°, ... *glycoyl-2...*, F. 151°, et *carbonique-2...*, F. 237°; et l'ester de la phyllochlorine en ... *formyl-2...*, F. 231°, ... *glycoyl-2...*, F. 148°, et ... *carbonique-2...*, incristallisable. Le pyrophaeophorbide *a* est oxydé par OsO_4 en *α.β-dioxymésopyrophaeophorbide a*, F. 252°.

Action des sels de sulfonamidotétrazolium sur la glycolyse des bactéries lactiques; Jerchel D. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, 75, 75-81). — Les *sels de sulfonamidotétrazolium* (I), avec R : CH_3, F. 198°; *n*-C_3H_7, F. 179°; *n*-C_6H_{13}, F. 147°; *n*-C_7H_{15},





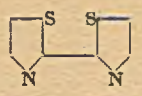
(II)

F. 142°; *n*-$C_{11}H_{23}$, F. 135°; ont été préparés en oxydant par le tétracétate de Pb, les *formazones* (II) correspondants, avec R = CH_3, F. 235°, *n*-C_8H_{17}, F. 200°; *n*-C_9H_{19}, F. 181°; *n*-C_7H_{15}, F. 176°, et *n*-$C_{11}H_{23}$, F. 167°, lesquels sont obtenus par condensation des phénylhydrazones d'aldéhydes aliphatiques avec la sulfanilamide diazotée. Ces sels de tétrazolium exercent une action retardatrice, à des degrés divers, généralement moins prononcée que pour les dérivés diphényles-2.3 sur la glycolyse des bactéries lactiques (tableau numérique, p. 77); le plus actif est le sel avec R = $C_{11}H_{23}$.

Note sur les constantes de dissociation des combinaisons hétérocycliques de formule $R_1C.CO.NH.CO.X$; Erlenmeyer H. et Kleiber A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 851-852). — Des déterminations potentiométriques de p_k ont été faites pour les paires de composés suivants: dioxo-2.4-thiazolidine-diméthyl-5.5-dioxo-2.4-thiazolidine; thione-2-oxo-4-thiazolidine-diméthyl-5.5-thione-2-oxo-4-thiazolidine; dioxo-2.4-oxazolidine-diméthyl-5.5-dioxo-2.4-oxazolidine et comparées avec les valeurs déjà connues pour les paires: hydantoïne-diméthyl-5.5-hydantoïne et acide barbiturique-acide diméthyl-5.5-barbiturique. Pour tous les composés étudiés sauf pour l'acide barbiturique et l'acide diméthyl-5.5-barbiturique, les valeurs de p_k sont presque les mêmes pour le composé méthylénique et pour le dérivé diméthylé correspondant. L'acidité du noyau pentagonal diminue dans l'ordre suivant: -S.CS.NH-> -O.CO.NH-> -S.CO.NH-> -NH.CO.NH- tandis que les propriétés narcotiques des combinaisons diéthylées 5.5 décroissent dans l'ordre -S.CO.NH> -S.CS.NH-> -O.CO.NH-> -NH.CO.NH. (Allemand.)

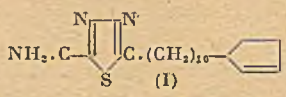
Sur les combinaisons isostères et de structures analogues. XII. Préparation et propriétés du dithiazolyle-4.4': Erlenmeyer H. et Ueberwasser H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 938-939). — Le *dithiazolyle-4.4'* a été obtenu en condensant la thioformamide avec le dibromo-1.4-diacétyle, F. 170°-171°. Ce composé est une base forte, presque insoluble H_2O. Il ne donne aucune coloration avec le sulfate ferreux, mais en présence de ce dernier, il se dissout dans H_2O chaude en donnant une solution claire qui ne se trouble pas par refroidissement. Les diagrammes de fusion des deux paires de composés: dithiazolyle-4.4'-dithiazolyle-2.2' et dithiazolyle-4.4'-dipyridyle-2.2' déterminés par la méthode de Rheinbold ne montrent aucun indice de la formation de cristaux mixtes, mais indiquent dans les deux cas la présence d'un eutectique. (Allemand.)

Sur les composés isostériques et de structure semblable. XI. Préparation et propriétés du 2.2'-dithiazolyle; Erlenmeyer H. et Schmid E. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 698-700). — Le 2.2'-dithiazolyl (I) est préparé en chauffant à 170°-180° le bromo-2-thiazol en présence de Cu: aiguilles blanches, F. 102°,5. Il est peu soluble dans l'eau et à froid ne donne pas de coloration rouge avec le sulfate ferreux comme le dipyridyl. A chaud il développe cette couleur en se dissolvant, la solution se décolore à froid en précipitant le dithiazolyl. Le diagramme de fusion du système de pyridyl-dithiazolyl met en évidence l'existence d'un eutectique.



(I)

Sur les dérivés C-alcoylés élevés de l'amino-2-thiodiazol-1.3.4 et de ses dérivés sulfanilamidés; Arnold H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 87-93). — La réaction d'un excès de thiosemicarbazide sur le chlorure de l'acide hydnocarpique, à 60°-70°, fournit le *norhydnocarpyl-2-amino-5-thiodiazol-1.3.4*, (I), F. 150°-152°, *chlorhydrate*, F. 112°-114°, lequel est condensé avec le chlorure de l'acide *p*-acétylaminobenzènesulfonique dans la *p-acétylaminobenzènesulfamide* correspondante, suintant à 110°, F. 117°-119°, hydrolysée dans le *norhydnocarpyl-2-p-aminobenzènesulfamido-5-thiodiazol*, F. 117°-118°. La thiosemicarbazide et le chlorure d'oléyle fournissent *l'(heptadécène-8-yl-1)-2-amino-5-thiodiazol-1.3.4*, suintant à 110°, F. 150°-160°; *chlorhydrate*, F. 85-90°, *p-acétylaminobenzènesulfamide*, F. 104°-106°; *p-aminobenzènesulfamide*, F. 109-111°. Le chlorure de l'acide cinnamique et la thiosemicarbazide ont donné le *phénylvinyl-2-amino-5-thiodiazol-1.3.4*, F. 232°-235°, *chlorhydrate*, F. 230°-232°, *p-acétylaminobenzènesulfamide*, F. 202°-204°, *p. aminobenzènesulfamide*, F. 285°-286°.



(I)

GLUCIDES

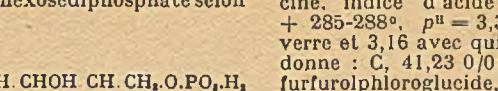
Synthèse du triméthyl-2.4.6 glucose et sa relation avec le sucre de levure; Freudenberg K., Plankenhorn E. (*Ann.*, 1938, **536**, 257-267). — Continuant les recherches de Zeichmeister et Toth (*Bio. Z.*, 1934, **270**, 309) et de Oldham (*Am. Soc.*, 1934, **56**, 1360) sur ce composé, les auteurs en ont effectué d'autre façon la synthèse. Le benzyl-3 glucose (I) (Freudenberg, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1925, **58**, 671) est acétylé en présence de pyridine en β-*tétraétyl-1.2.4.6 becnzyl-3 glucose* (II) $C_{21}H_{28}O_{10}$, F: 107°, $[\alpha]_D$ = — 1°,23. Si on réduit ce composé en présence de Pd, on obtient le β-*tétracétyl-1.2.4.6 glucose* (III) $C_{14}H_{20}O_{10}$, F: 127°, $[\alpha]_D$ = — 13°,5 que l'on transforme facilement en β-pentacétyl glucose et en β-tétracétyl-1.2.4.6 toluolsulfo-3 glucose (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1922, **55**, 959), mais si on réduit ce même composé (II) en présence de Pt, on obtient le β-*tétracétyl-1.2.4.6 hexahydrobenzyl-3 glucose* $C_{21}H_{32}O_{10}$, F: 123°, $[\alpha]_D$ = + 1°,1. Le tétracétyl benzylglucose (II) est méthylé [$SO_4(CH_3)_2$] en *triméthyl-2.4.6 benzyl-3* α.β-*méthylglucoside* $C_{17}H_{24}O_6$, $E_{0,1}$: 149°, $[\alpha]_D$ = + 43°,5. Ce mélange des glucosides α et β chauffé avec ClH étendu dans le méthanol fournit le *triméthyl-2.4.6 benzyl-3 glucose* $C_{16}H_{24}O_6$, F: 127°. Ce même mélange de glucosides réduit par Na + alcool perd $C_6H_5CH_2$- et donne le *triméthyl-2.4.6* β-*méthylglucoside* (IV) $C_{10}H_{20}O_6$, F: 70°, $[\alpha]$ = — 19°,3 dont on prépare le dérivé *triméthyl-2.4.6 toluol sulfo-3* β-*méthylglucoside* $C_{17}H_{26}O_8S$, F: 104°, $[\alpha]_D$ = — 47°,45. Le méthylglucoside (IV) est enfin saponifié en *triméthyl-2.4.6 glucose* $C_9H_{18}O_6$, F: 123°, $[\alpha]$ + 108°. En outre, les auteurs ont préparé le *tétra benzoyl-1.2.4.6 benzyl-3 glucose* $C_{41}H_{34}O_{10}$, F: 203°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 8°,6 par benzoylation du benzylglucose, puis le *nitro-1 triacétyl-2.4.6 nitrobenzyl-3 glucose* par action de NO_2H sur le tétracétyl benzyl-3 glucose $C_{19}H_{23}O_{12}N_3$, F: 116°, $[\alpha]_D$ = + 80°,0. La réduction de l'acétonyl-1.2 benzyl-3 diacétyl-5.6 glucose avec Pt fournit comme avec le composé (II) l'*acétonyl-1.2 hexahydrobenzyl-3 diacétyl-5.6 glucose* $C_{20}H_{32}O_9$, F: 66°, $[\alpha]_D$ = — 21°,1. La tritylation du benzylglucose (I) conduit au *benzyl-3 trityl-6 triacetyl-1.2.4 glucose* $C_{38}H_{38}O_9$, F: 200°, $[\alpha]_D$ = + 50°,3. Enfin le triacétyl-toluolsulfo-3 β-méthylglucoside (V) traité par $SO_4(CH_3)_2$ donne un *diméthylanhydro*-β-*méthylhexoside* $C_9H_{16}O_5$, $E_{0,1}$ = 85°, F: 47°, $[\alpha]_D$ = — 158°,0. Et ce même dérivé V fournit avec C_2H_5ONa un *anhydro* β-*méthyl-hexoside, derivé diacétylé* $C_{11}H_{16}O_7$, $[\alpha]_D$ = — 120° très différent du *diacétyl-2.4 anhydro-3.6* β-*méthylglucoside* $C_{11}H_{16}O_7$, $[\alpha]_D$ = — 107°, isomère provenant de l'acétylation de l'anhydro-3.6 β-méthylglucoside.

Cinétique de l'oxydation du lévulose par le sulfate cupriammonique; Parrod J. (*C. R.*, 1941, **212**, 610-612). — L'auteur a étudié la formation de Cu^{++} à température constante en fonction du temps, dans l'oxydation du lévulose par le sulfate cupri-ammonique. Les courbes, très régulières, atteignent un maximum au bout d'une vingtaine d'heures dans les conditions expérimentales choisies. Un accroissement de la concentration en NH_3 entraîne un accroissement de Cu^+ d'autant plus sensible que le sel cuivrique est plus dilué. Mais pour une même concentration en NH_3, les réactions restent les mêmes, quelles que soient les quantités de réactifs mis en œuvre. Il est probable que la vitesse de réduction est déterminée par celle de l'autodestruction d'une combinaison instantanée de la presque totalité du sucre avec les ions cuivriques en présence d'un excès de cuivre.

L'acétylation pyridinique des glucides; Leman A. (*C. R.*, 1942, **214**, 84-87). — La méthode d'acétylation pyridinique de MM. Delaby et Sabetay (*Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1716) a été appliquée à deux aldohexoses (glucose, galactose), un diholoside non réducteur (saccharose), un diholoside réducteur (lactose) et deux holosides complexes (amidon, cellulose). L'action de l'anhydride acétique à 100° en présence de pyridine conduit à une acétylation des OH très importante dans le cas des aldohexoses et des diholosides, nulle dans le cas des osides complexes. En présence d'eau et à chaud, l'acétylation est nulle dans tous les cas. Le taux de l'acétylation atteint 100 0/0 après 30 minutes pour le saccharose et après 3 heures pour le lactose, ce qui permet d'envisager la technique comme procédé de dosage; avec les aldohexoses par contre, une limite de 90 0/0 ne se laisse pas dépasser.

Action du peroxyde d'hydrogène alcalin sur les esters phosphoriques. Application analytique à la recherche d'une mutase des glycérophosphates; Courtois J. et Biget P. (*C. R.*, 1941, **213**, 192-193). — Douze esters phosphoriques ont été soumis à l'attaque par H_2O_2 en milieu alcalin (sodique ou ammoniacal) à température ordinaire. Une déphosphorylation très notable n'a été obtenue qu'avec les esters possédant une fonction aldéhydique ou cétonique libre: 44 0/0 fructose-1.6 diphosphate, 35 0/0 fructose-6-phosphate, 46 0/0 glucosephosphate de Hatano et 96 0/0 diose-phosphate. Celui-ci est oxydé selon l'équation.

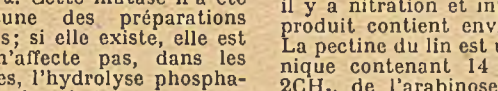
PO_3H_2–O–CH_2–CHO + 2 H_2O_2 = PO_4H_3 + 2 HCO_2H + H_2O et l'hexosediphosphate selon l'équation :



+ 5 H_2O_2 = PO_4H_3 + 4H CO_2H + PO_3H_2.O.CH_2.CO_2H + 4H_2O

La déphosphorylation pratiquement complète du diosephosphate a permis de rechercher l'α-glycérophosphate en présence de son isomère β dans certains milieux biologiques complexes et d'établir une technique de recherche de la mutase des glycérophosphates isomérisant le β en α. Cette mutase n'a été trouvée dans aucune des préparations fermentaires étudiées; si elle existe, elle est peu répandue et n'affecte pas, dans les conditions habituelles, l'hydrolyse phosphatasique du β-glycérophosphate.

Action de l'acide periodique sur l'acide hexosediphosphorique; Courtois J. (*C. R.*, 1941, **212**, 1172-1174). — L'acide hexosediphosphorique (ester fructofuranose-1.6-diphosphorique) est oxydé par IO_4H selon l'équation



La réaction demande 48 heures à 20°-25°. L'oxydation par le brome des produits formés s'écrit :

$$2HCO_2H + Br_2 = 2CO_2 + 4BrH$$

$$PO_3H_2.O.CH_2.CHO + Br_2 + H_2O = PO_3H_2.O.CH_2.CO_2H + 2BrH$$

Le diosephosphate (ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique) et l'acide phosphoglycolique ont été dosés et identifiés, le second étant isolé à l'état de sel tribarytique à 4 H_2O. Ces réactions confirment la constitution attribuée à l'hexosediphosphate.

Obtention, propriétés, constitution de la pectine du lin, et ses produits de scission; Ludtke M. et Felser H. (*Ann.*, 1941, **549**, 1-43). — Le lin, préalablement lavé par le dichlorométhane et par ClH à 0,57 0/0 froid, est extrait par la solution d'un sel d'Am, oxalate, citrate, lactate ou bicarbonate, à la température de 40° à 80°; la pectine dissoute par cette solution est séparée par électrodialyse; l'emploi de sels plus basiques donne lieu à la séparation de restes méthyles; l'extraction par une solution à 5 0/0 de sucre donne des R^{ts} inférieurs de moitié aux précédents. La tige de lin entière, non rouie, fournit ainsi 2 à 3 0/0 de pectine; la majeure partie se trouve dans la portion périphérique contenant la fibre textile, cette portion renferme 12 à 14 0/0 de pectine, la fibre textile non rouie en contient de 3 à 4 0/0, et la chènevotte, 0,9 à 1,5 0/0. Le poids moléculaire de cette pectine est compris entre 145.000 et 227.000. Les solutions de la pectine du lin sont fortement visqueuses quand la matière n'a pas été dégradée. Il existe entre la pectine du lin et la pectine des fruits des différences analogues à celles qui existent entre la cellulose et l'amidon. Les propriétés de la pectine isolée par les auteurs sont assez différentes de celles de la pectine préparée par Ehrlich et Schubert (*Bioch. Zeit.*, 1926, **169**, 13). Elle est facilement soluble dans NH_3, les alcalis, la liqueur cuproammonique diluée; les alcalis plus concentrés laissent une matière insoluble que les auteurs nomment *alcalipectine*. L'acide pectique soluble est peu réducteur, il donne les réactions orcine et naphtorésorcine, indice d'acide = 498 à 562, α_D^{20} = + 285-288°, p^H = 3,38 avec électrode de verre et 3,16 avec quinhydrone; son analyse donne : C, 41,23 0/0; H, 4,82; OCH_3, 2,4; furfurolphloroglucide, 36,4 0/0; acide galacturonique calculé sur scission de CO_2, 97 0/0. Chauffée avec SO_4H_2 à 0,2-0,5 0/0, la pectine donne un acide polygalacturonique, et un peu d'arabinose (0,5-3 0/0), qui est probablement lié aux acides uroniques; il n'a pas été trouvé de galactose ni de xylose; les produits d'hydrolyse par ClH contiennent aussi de l'acide réductinique. Par action de NO_3H, à la température du bain-marie, le reste galacturonique de l'acide pectique est oxydé en acide mucique; à la température ordinaire il y a nitration et introduction de $2NO_2$, le produit contient environ 9,5 0/0 de N. — La pectine du lin est un acide polygalacturonique contenant 14 restes galacturonique, $2CH_2$, de l'arabinose et probablement un autre reste de nature encore inconnue.

Sur l'acétylation de la cellulose. I Sur le mécanisme de l'acétylation et les propriétés des produits intermédiaires; Araki (T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 49 B-52 B). — Le traitement préliminaire des fibres de coton a une grosse influence sur l'homogénéité et sur la vitesse de l'acétylation. Les fibres ayant été traitées par CH_3CO_2H à 85 0/0, puis par CH_3CO_2H à 100 0/0 se dissolvent beaucoup plus vite dans le mélange acétylant (120 g $(CH_3CO)_2O$, 80 g CH_3CO_2H et 3 g SO_4H_2) que les fibres non traitées. Au début de l'acétylation de la cellulose, SO_4H_2 est absorbé en grande partie puis au fur et à mesure que l'acétylation progresse ,il se sépare. SO_4H_2 jouerait donc le rôle d'un catalyseur qui provoquerait la formation intermédiaire d'un sulfoacétate. Une acétylcellulose entièrement soluble dans H_2O est formée au début de l'acétylation. Elle peut être extraite sous forme d'un sel métallique stable.

(Allemand.)

Sur l'acétylation de la cellulose. II. Sur la formation d'une acétylcellulose primaire soluble dans l'acétone; Araki K. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 228 B-230 B). — L'auteur détermine les conditions qui permettent par un traitement à CH_3CO_2H de transformer une cellulose moyennement acétylée en une acétylcellulose totalement soluble dans l'acétone.

(Allemand.)

Effets thermiques produits au cours de l'adsorption d'acétone par les nitrocelluloses; Calvet E. (*C. R.*, 1941, **213**, 126-128). — Des expériences faites sur une nitroramie à 11,47 0/0 de N ont permis de tracer à peu près complètement la courbe donnant les effets thermiques produits par l'adsorption de quantités croissantes d'acétone jusqu'à dissolution totale. Comme pour la nitroramie à 14 0/0, la chaleur dégagée est au début positive et parfaitement proportionnelle à la quantité d'acétone adsorbée jusqu'à la fixation d'environ 3 molécules d'acétone par chaînon C_6. La gélatinisation qui commence à se produire pour la fixation de une molécule d'acétone par chaînon C_6 n'amène donc aucune modification dans le phénomène thermique. Le point correspondant à la fixation d'une molécule d'acétone par radical NO_2 ne présente pas non plus de particularité. Un peu avant le point correspondant à la fixation de 6 molécules d'acétone on observe une discontinuité remarquable, qui semble être l'indice de la formation d'un complexe nitrocellulose-hexacétonique. Puis vient un maximum de l'effet thermique de + 88,4 cal/g de nitroramie, lorsque le poids d'acétone fixé est environ le double de celui de la nitroramie; ce maximum, qui représente 22.680 calories par chaînon C_6, est à peu près cinq fois plus grand que la chaleur de dissolution totale de la nitroramie. Enfin la prolongation de l'adsorption ou l'addition au gel d'acétone liquide provoque un refroidissement intense, alors que la chaleur de dissolution est positive.

Contribution à l'étude de la nitrocellulose. Biréfringence des fibres de Ramie nitrées; Perrier S. et Mathieu M. (*C. R.*, 1942, **214**. 70-73). — L'influence de gélatinisants sur des fibres homogènes de di- et de tri-nitrocellulose de 27 μ d'épaisseur baignant à température constante dans le liquide actif ou sa vapeur, a été étudiée à l'aide d'un microscope polarisant et d'un prisme compensateur. 1° Action de la cyclopentanone : le signe optique des fibres de dinitro passe de + à —, celui des fibres de trinitro reste au —, mais dans les deux cas il y a diminution de la biréfringence qui se stabilise pour une concentration moléculaire voisine de N_2 = 0,5 (1 molécule de gélatinisant pour un groupe C_6 de nitrocellulose) . La désagrégation commence pour les fibres dinitrées à N_2 = 0,63 et devient instantanée à N_2 = 0,68; les fibres trinitrées passent en solution instantanément pour N_2 = 0,73. L'épaisseur des fibres ne varie pas de façon appréciable au cours de l'absorption; elles ne gonflent qu'au moment de se désagréger. De plus, lorsque des fibres ont subi l'action de la cyclopentanone en solution dans l'hexane, elles gardent à froid et à l'air la biréfringence que leur a donnée le gélatinisant. Enfin, des fibres soumises à des essais répétés à concentrations faibles acquièrent une résistance notable vis à vis du gélatinisant plus concentré. 2° Action du nitrate de méthyle. Les variations de biréfringence sont nulles pour les fibres trinitrées, qui résistent à la vapeur du nitrate pur; les fibres dinitrées se dissolvent dans une solution à 48 0/0 dans l'huile de ricin, mais les variations de biréfringence sont encore très faibles et les fibres reprennent leur biréfringence initiale par exposition à l'air. Le gélatinisant n'altère donc pas ici la structure des fibres. Mais on retrouve là encore une résistance plus grande des fibres « habituées ».

Contribution à l'étude des glucides, la constitution macromoléculaire de la cellulose; Lieser Th. et Fichtner F. (*Ann.*, 1941 **548**, 195-203). — La cellulose peut former avec NO_3H (D = 1,42) des produits d'addition dont le plus stable, à 4°, a pour composition 2 $C_6H_{10}O_5$, NO_3H, formé par addition à la surface des micelles de la cellulose, et analogue de l'alcali-cellulose. L'acide perchlorique 9 *n* forme aussi des produits d'addition dont la composition est comprise entre 2 et 2,5 $C_6H_{10}O_5$ pour 1 mol. ClO_4H. Les combinaisons avec ClH sont moins stables. Si l'on compare les propriétés de ces composés d'addition et de celui de Champetier 3 $C_6H_{10}O_5$, PO_4H_3 (*C. R.*, 1933, **196**, 930), formés par les acides minéraux forts avec les fibres cellulosiques on y voit une nouvelle preuve de la constitution macromoléculaire et micellaire de ces fibres.

Contribution à l'étude des glucides, mode de réaction macromoléculaire de la cellulose; Lieser Th. et Jaks R. (*Ann.*, 1941, **548**, 204-211). — La cellulose a été méthylée par le sulfate de méthyle et HONa en dérivés contenant de 5,2 à 13,2 0/0 de OCH_3, et par le sulfate de méthyle et HONa en présence de C_6H_6 en un produit à 21,7 0/0 de OCH_3. La dégradation acétolytique, par l'anhydride et l'acide acétique + SO_4H_2, de ces produits fournit d'autant moins d'acétate de cellobiose que la méthylation est moins avancée, 36,7 0/0, pour un produit à 5,5 0/0 de OCH_3, et 13,8 0/0 pour 21,7 0/0 de OCH_3. Ces faits montrent que la cellulose

ne réagit pas comme une substance homogène ce qui tient probablement aux groupements micellaires dans l'espace.

Contribution à l'étude des glucides, mode de réaction macromoléculaire de la cellulose; Lieser Th., Jaks R. et Glitscher E. A. (*Ann.*, 1941, 548, 212-225). — Le comportement de la cellulose vis-à-vis des solutions cuproammonique et cuprotétraéthylammonique, ainsi que sa dégradation par ClH, montrent que la construction micellaire de la cellulose présente pour les réactions de la cellulose, au moins autant d'importance que sa forte polymérisation.

Glucosides d'acides et d'esters oxysulfoniques; Helferich B. et Schnorr H. (*Ann.*, 1941, 547, 201-215). — L'acétobromoglucose est condensé avec la chlorhydrine du triméthylèneglycol en tétracétyl-β-*d*-glucoside du *chloro-3-propanol-1*, F. 74°-75°, hydrolysé en *β.d-glucoside du chloro-3-propanol-1*, Gl. O-CH_2-CH_2-CH_2Cl, F. 42°; *tétracétyl...iodo-3*, F. 61°, *β.d-glucoside du iodo-3-propanol-1*, F. 89°; ce dernier réagit avec SO_3Na_2 pour donner le *β.d-glucoside de l'oxy-1-propane-sulfonate-3 de Na*, Gl.O-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3Na, F. 226°, *dérivé tétracétylé*, F. 213°-214°, cristallise avec $2H_2O$, ce dernier est transformé par le diazoéthane en *tétracétyl-β.d-glucoside de l'oxy-1-propane-sulfonate-3-d'éthyle*..., F. 107°-108°, hydrolysé en *β.d-glucoside*..., F. 96°, ce *β.d*-glucoside-ester est lentement saponifié par HONa, *n*/20, sans séparation de glucose. On a préparé de manière analogue, le *tétracétyl-β.d-glucoside du chloro-4-n-butanol-1*, F. 104-105°, *β.d-glucoside*..., F. 55°-57°; le *tétracétyl-β.d-glucoside de l'iodo-4-n-butanol-1*, F. 86°-87°, *β.d-glucoside*..., F. 89°-90°; le *β.d-glucoside de l'oxy-1-n-butane-sulfonate-4 de Na*, F. 111°, *dérivé tétracétylé*, n'a pu être cristallisé; *β.d-glucoside de l'oxy-1-n-butane-sulfonate-4 d'éthyle*, non cristallisable, *dérivé tétracétylé*, F. 83°, se comportant comme le précédent vis-à-vis de HONa, *n*/20.

DIVERS

Sur la composition des eulans; Olivier S. C. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 1088-1092). Étude de la constitution de l'eulan BL. On a trouvé que cet agent chimique contre les mites était constitué par un mélange de cyclohexanone, de méthylamide de l'acide dichloro-3.4-benzène-sulfonique et d'esters neutres de l'acide orthophosphorique.

(Anglais.)

Les produits du cracking hydrogénant du copal Congo; Mertens E. et Hellinckx L. (*Bulletin Soc. Chim. Belgique*, 1941, 50, 99-114). — Le cracking du copal Congo sous pression d'H_2 en présence de Ni donne naissance à un mélange d'hydrocarbures cycliques à divers stades d'hydrogénation. Seules les fractions très légères renferment les termes inférieurs d'hydrocarbures acycliques dont la chaîne carbonée, en grande partie ramifiée, ne comporte pas plus de 7 atomes de C. On retrouve principalement dans ce mélange les hydrocarbures suivants : isoprène, toluène, xylènes (surtout méta), méthyléthylbenzènes, méthylisopropylbenzènes (surtout para) et naphtaline, ainsi que leurs hydrures. Dans aucune des fractions examinées on n'a pu constater la présence en quantités appréciables de benzène ni de cumène, produits de dégradation intermédiaires qu'on pouvait s'attendre à retrouver. La prédominance des formes méta et para dans les produits recueillis laisse supposer la présence de composés à triple noyau des types phénantrèniques et anthracèniques dans la substance d'origine. La prépondérance, sauf pour les toutes premières fractions, des hydrocarbures aromatiques indique que le cracking en présence d'H_2 sous pression et de Ni a été en grande partie déshydrogénant.

Description analytique des huiles essentielles par mesure de l'effet de solvant sur leur pouvoir rotatoire; Naves Y. R. et Angla B. (*C. R.*, 1941, 213, 570-572). — La mesure de l'effet de solvant présenté par la plupart des constituants des huiles essentielles doués du pouvoir rotatoire moléculaire offre un grand intérêt technique parce qu'elle permet de déceler des variations de composition échappant aux autres méthodes. Les auteurs ont recherché un classement statistique des essences en fonction des anomalies que subit leur activité optique vis-à-vis des divers solvants. Ils donnent à titre d'exemple les résultats obtenus sur les essences de lavande, de lavandin et d'aspic et qui permettent la différenciation de ces trois essences. Le procédé se prête de même à l'identification des constituants essentiels des fractions d'huiles isolées par voie physique ou chimique : recherche de la menthone et de l'isomenthone dans les têtes de distillation de l'essence de géranium, recherche du pinène dans celles de l'essence d'orange.

Contribution à l'étude de l'essence absolue de Narcisse (Narcissus poeticus L.); Igolen G. (*C. R.*, 1942, 214, 234-237). — La concrète examinée provenait de l'extraction à l'éther de pétrole de Narcisses de la région de l'Artuby (Provence). Essence concrète, F. 55°-56°, I. A = 22,4, I. E = 52,5, ne contenant ni S ni N. Essence absolue (30 0/0) visqueuse, verdâtre, d_{15} = 0,9728, n_D^{20} = 1,4928, I. A = 39,2, I. E = 87. Par codistillation avec le diéthylène-glycol, essence jaunâtre, d_{15} = 0,9714, $[\alpha]_D^{20}$ = —5°48, n_D^{20} = 1,5050, I. A = 11,2, I. E = 78,14, I. E après acétylation = 171,14, indice de carbonyle = 70, méthoxyle = 3,7 0/0. L'analyse de la partie entraînable de la concrète de Narcisse a décelé : de l'eugénol (dinitrobenzoate F. 130°, naphtyluréthane F. 121°-122°); un autre phénol, cristaux incolores, inodores, F. 62°, non identifié; de l'acide benzoïque (ester de *p*-bromophénacyle F. 119°); de l'aldéhyde benzoïque (dinitro-2.4 phénylhydrazone F. 237°, semicarbazone F. 222° au capillaire); de l'alcool benzylique (allophanate F. 190°-191°); de l'alcool cinnamique (allophanate F. 205°-206°, phényluréthane F. 90°-91°.

Sur les alcaloïdes du curare de calebasse; Wieland H., Pistor H. J. et Bahr K. (*Ann.*, 1941, 547, 140-155). — Le *chlorhydrate de C. curarine I*, purifié, a pour composition $C_{20}H_{31}N_2Cl$, il est bromé en $C_{20}H_{30}N_2BrCl$, $2H_2O$, transformé par CH_4O + HOK à 150°, en un *éther oxyde* $C_{40}H_{42}ON_4$, F. 184°, *iodométhylate* $C_{40}H_{42}ON_4.2CH_3I$, F. 300°, *dérivé dibromé* $C_{40}H_{40}ON_4Br_2$, cristallisé; la nitration de la C-curarine I par NO_3H concentré donne $C_{20}H_{30}O_2N_2NO_3.0,5\ H_2O$, cristallisé; l'hydrogénation de l'éther-oxyde $C_{40}H_{42}ON_4$ par Na et l'alcool amylique donne $C_{40}H_{44}ON_4$, F. 105°-110° (déc.), *iodométhylate* $C_{40}H_{44}ON_4$, $2CH_3I$, aiguilles, et par H en présence de PtO_2, donne $C_{40}H_{46}ON_4$, F. 90°-95°, s'obtenant aussi par hydrogénation catalytique du dérivé tétrahydrogène précédent; chauffée quelques minutes à 200°; l'éther oxyde F. 184° est isomérisé en une substance infusible à 300° La C-curarine II forme un *picrate*, F. 203°-204°, un *perchlorate* cristallisé, un *chloroplatinate* $(C_{20}H_{32}ON_2)_2\ PtCl_4H_2O$, et un *dérivé dinitré, nitrate* $C_{20}H_{32}O_8N_6NO_3$, cristallisé. La C-curarine III, isolée par l'intermédiaire de son *anthraquinone-β-sulfonate* $C_{20}H_{32}ON_2.C_{14}H_7O_2SO_3$, a été transformée en *chlorhydrate*, $C_{20}H_{33}ON_2Cl$, F. 270°-274°, et *picrate*, F. 189°.

Sur les alcaloïdes du curare de calebasse; Wieland H., Bahr K. et Witkop B. (*Ann.*, 1941, 547, 156-179). — On a retiré de la calebasse du Vénézuéla un nouvel alcaloïde, deux fois plus toxique que la C-curarine I, la *C-dihydrotoxiférine-I*, *chlorhydrate*, $C_{18}H_{23}N_2Cl$, aiguilles, ne présentant pas l'halochromie, donnant avec une trace de bichromate une coloration rouge alors que le chlorhydrate de C-curarine I donne une coloration bleue intense, *bromhydrate* $C_{36}H_{38}N_2Br.\ 1,5H_2O$, déc. vers 260°, *sulfate* $(C_{20}H_{33}N_2)_2SO_4,3H_2O$, aiguilles, *picrate*, F. 183° 185°. Beaucoup de calebasses contiennent, à côté de la C-curarine I de la *C-isodihydrotoxiférine-I* $C_{20}H_{33}N_2Cl + 3H_2O$, aiguilles, coloration rouge carmin avec le bichromate, ne donnant pas non plus d'halochromie avec ClH concentré, *perchlorate*, tables, *picrate*, déc. à 242°. On a également isolé, par voie chromatographique, une *C-toxiférine II*, *chlorhydrate* $C_{20}H_{31}ON_2Cl$, moins toxique que I, *picrate*, F. 215° (déc.); cette toxiférine II a été scindée en deux *toxiférines II*, dont les *chlorhydrates*, *a*, F. 274° (déc.), et *b*, déc. à 260°, *picrate* F. 215° (déc.) (mélange avec le picrate de la toxiférine primitive, F. 203°). On a isolé des écorces de strychnos toxifera, par voie chromatographique, des toxiférines I et II, II*a* et II*b*. Toutes ces bases n'ont généralement pas été obtenues à l'état libre, mais seulement à l'état de sels. Les bases de ce groupe isolées jusqu'à présent sont en résumé les suivantes : *C-curarines I* et *III*, $C_{20}H_{31}N_2^+$, α_D^{20} = + 70°-73° et —930°; *Toxiférine I*, $C_{20}H_{31}N_2^+(H_2O)$, α_D^{20} = — 610°, *C-curarine II* $C_{20}H_{33}N_2^+(H_2O)$, α_D^{20} = + 72°-74°; *C-dihydrotoxiférine-I*, $C_{20}H_{33}N_2^+$, α_D^{20} = —605°; *C-isodihydrotoxiférine-I*, $C_{20}H_{33}N_2^+$, α_D^{20} = — 550°; *Toxiférine-II*, $C_{20}H_{33}N_2^+$, α_D^{20} = + 72°,1 *Toxiférines-II a* et *b*, $C_{20}H_{33}N_2^+(H_2O)$, α_D^{20} = + 66°-67° et + 78°; *C-Toxiférine-II*, $C_{20}H_{33}N_2^+(H_2O)$, α_D^{20} = + 72°; ces substances diffèrent par leur toxicité (la plus toxique étant la Toxiférine-I et la moins toxique, la C-curarine-III), leurs réactions colorées et leurs picrates (tableau numérique, p. 179).

Sur l'amanitine; Wieland H., Hallermayer R. et Zilg W. (*Ann.*, 1941, 548, 1-18). — L'amanitine a été séparée de la phalloïdine par les traitements successifs suivants : précipitation de la solution aqueuse très diluée par l'acétate de Pb, précipitation du produit brut par SO_4Am_2, extraction du produit repris par l'eau au moyen d'un mélange à volumes égaux de $CHCl_3$ et d'alcool butylique pour enlever la phalloïdine, nouvelle épuration par l'acétate de Pb, extraction par l'alcool butylique, épuration de la solution alcoolique sur terre à foulon et sur alumine. L'*amanitine* cristallisée a pour composition $C_{35}H_{47}O_{13}N_7S$, déc. à 245°, α_D^{20} = + 216°,8 dans H_2O, coloration orangé intense avec NO_3H concentré, faible réaction bleue du biuret, réduit NO_3Ag ammoniacal (1 à 2 Ag pour 1 mol. d'amanitine), décolore I en présence de CO_3NaH, probablement par suite de la présence d'un groupe SH, précipite les sels de Ba, Cu, Hg; *sel de K* $C_{35}H_{46}O_{13}N_7SK$, *dérivé méthylé* $C_{36}H_{49}O_{13}(CH_3)N_7S$, déc. à 245°, *dérivé triacétylé*, F. 274° (déc.).

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Sur l'équilibre entre quelques aminoacides et les acides cétoniques correspondants; Filitti-Wurmser S. et Morel M. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 369-372). — Les potentiels correspondant à l'équilibre de l'aminoacide avec l'acide cétonique isologue, NH_3 et H_2, quand les constituants ont pour activité l'unité sont, pour les systèmes : ion glutamique $\rightleftarrows$ ion cétoglutarique et : ion alanine $\rightleftarrows$ ion pyruvique, $E'_0 = -0{,}080 \pm 0{,}015$ volt à $p_H = 7$ et à 37°. Cette valeur implique une hypothèse sur l'équilibre : imino $\rightleftarrows$ céto. Le résultat obtenu permet de préciser les conditions de la transamination et de la synthèse des acides aminés dans les cellules.

Catalyse par l'hémine dans des films de surface à l'interface eau-huile; Haurowitz F. et Schwerin P. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 193-197). — L'hémine catalyse l'autoxydation de l'acide linoléique seulement dans des émulsions hétérogènes. La réaction est inhibée par divers agents (bile, soude, ac. acétique, solvants divers) qui homogénéisent le système. Elle a lieu uniquement à l'interface, car elle commence dès que le milieu redevient hétérogène par addition d'H_2O ou d'acide. La vitesse est ralentie par un excès d'hémine, probablement en raison d'un déplacement des mol. d'acide linoléique de l'interface.

Poids moléculaires moyens des mélanges artificiels d'albumine et de globuline du plasma de bœuf; Taylor H. et Keys A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 557). — La présence de petites quantités d'albumine abaisse d'une façon remarquable le poids moléculaire moyen calculé (méthode osmométrique).

La structure de la fibrine du liquide céphalorachidien; Ruska H. et Wolpers C. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 695). — Étude au moyen du microscope électronique de la constitution de la fibrine du liquide céphalorachidien. Tandis que la coagulation de la fibrine du sang a lieu en l'espace de 4-6 min., celle du liquide cérébrospinal demande 4-12 h.

Sur l'oxydation anaérobie et photochimique de l'acide pyruvique par le sérum; Seitz W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 152-153). — La lactoflavine catalyse la destruction anaérobique de l'acide pyruvique soumis à une irradiation intense. Le sérum produit le même effet catalytique qui n'est d'ailleurs pas dû à la présence de la lactoflavine dans ce liquide.

Non-mélange, dans divers systèmes binaires, de sels de novocaine avec l'eau en rapport avec la coacervation complexe des biocolloïdes; Holleman L. W. J. et Bungenberg de Jong H. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 1055-1061). — Dans les systèmes bichromate de novocaïne + eau, perchlorate de novocaïne + eau, sulfocyanure de novocaïne + eau et iodure de novocaine + eau, il existe une région de non-mélange. Dans les 3 premiers systèmes le « non-mélange » est stable pour une certaine échelle de température. Dans ces systèmes binaires, on se trouve en présence du cas d'un système composé d'un électrolyte typique et d'eau dans lequel on observe des équilibres entre deux phases liquides qui sont, d'une part, du type habituel dans le cas de deux substances présentant une région de non-mélange à l'état liquide et qui, d'autre part, rappellent le phénomène qui se produit lorsque l'on mélange deux sols biocolloïdaux de charges opposées et auquel on a donné le nom de coacervation complexe. (Anglais.)

Influence de la lumière monochromatique sur l'action des enzymes; Murakami R. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 55-68).

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Recherches sur la structure et les fonctions du protoplasme; Annau E., Banga I., Ernst E., Gerendas M., Morocz E., Laki E., Laki K., Straub F. B. et Szent-Gyorgyi A. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 98-154). — **Structure et fonctions du protoplasme;** Szent-Gyorgyi A. (98-110). — Conférence exposant et coordonnant les conclusions de l'ensemble des travaux publiés sous le même titre. Bacq, Goffart et Szent-Gyorgyi (*Nature*, 1939, 143, 522) ont établi qu'un muscle de grenouille vératrinisé cède au liquide perfusant K et que ce liquide provoque la contraction d'un second muscle vératrinisé quand il l'irrigue. A la perte de K par le muscle en contraction correspond une perte d'eau et une réduction de volume. Ces deux phénomènes, très rapides et réversibles immédiatement dans un muscle normal, sont prolongés par l'action de la vératrine; ils constituent l'une des manifestations biochimiques fondamentales de l'activité musculaire. Ils peuvent également être mis en évidence dans la glande salivaire en cours de secrétion et on pouvait les considérer dès lors comme liés à l'activité protoplasmique en général. Szent-Gyorgyi et ses élèves se sont préoccupés d'isoler et d'étudier les protéines cellulaires qui en sont le support, particulièrement dans le muscle. La myosine existe dans celui-ci en molécules allongées, la forme en bâtonnet étant seule compatible avec ses propriétés, entre autres son aptitude au gonflement réversible, « la contraction étant due à l'interaction des molécules d'eau et des molécules en bâtonnet et une forme de transport de l'eau ». Et, par analogie, S.-G. a pensé que tous les protéides participant à la structure des tissus doivent constituer des molécules allongées, les seules pouvant s'hydrater et se déshydrater réversiblement quand l'organe fonctionne, les protéides de transport (sérum) ou de secrétion étant globulaires. En fait, il a été possible d'isoler des fractions protéiques présentant la double réfraction d'écoulement de la plupart des tissus, en particulier un nucléoprotéide rénal, la rénosine, constituant le tiers des protéides totales de l'organe. Ces protéides « de structure » sont analogues aux virus par la forme de leurs molécules et par leur teneur en P (0,5-1,2 0/0). En dehors de cette revue de faits expérimentaux, présentation de considérations géométriques et de modèles démontrant comment une perte d'eau par une fibrille musculaire peut provoquer une contraction. — **Protéides des structures;** Banga I. et Szent-Gyorgyi A. (111-116). — On a extrait de divers organes à l'aide d'une sol. saline contenant 30 0/0 d'urée divers protéides, dont une fraction (soluble quand les autres pptent par add. H_2O à la neutralité) est constituée par des molécules globulaires, et l'autre par des corps dont les solutions présentent une double réfraction à l'écoulement (molécules allongées). Ces dernières sont considérées comme jouant un rôle dans la structure de l'organe (rein, foie, cerveau, poumon, glande mammaire, parotide, pancréas, sarcome de la Souris ou du Poulet, embryon de Souris), dont elles sont les constituants protéiques les plus abondants. Toutes renferment P (de 0,5 à 2,2 0/0). Leur double réfraction est négative dans le cas de la protéine du rein (rénosine) et positive dans les autres. — **Remarques sur les fibres de myosine;** Gerendas M. et Szent-Gyorgyi A. (117-122). — Les sol. de myosine injectées dans de l'eau pure en mince filet donnent naissance à des fibres qui gonflent et se rétractent réversiblement quand on les fait passer de l'eau dans une sol. saline renfermant KCl, ce qui est à rapprocher de la contraction « induite » du muscle vératrinisé perfusé avec du liquide enrichi en K^+ au cours de la contraction musculaire antérieure d'un animal perfuseur vératrinisé. — **Appareil simple pour rechercher la double réfraction d'écoulement;** Gerendas M. (123-125). Appareil simple, exigeant 10-1 cm^3 de sol. — **Potassium combiné dans le muscle;** Ernst E. et Morocz E. (127-132). — Le muscle de Grenouille perfusé avec une sol. isotonique contenant moins de 10-20 mg K perd ce métal, tandis qu'il le fixe à conc. plus élevée; les quantités ainsi retenues repassent en sol. au cours d'une nouvelle perfusion avec du liq. de Ringer normal. Une brève tétanisation libère 0,2-0,7 mg K p. g. de muscle. La plus grande partie de K musculaire n'est pas diffusible. — **Diminution de volume et ionisation du potassium du muscle en activité;** Ernst E. et Morocz E. (133-134). — Au cours d'un bref tétanos 1 g muscle diminue d'un volume de 0,02-0,1 mm^3 et perd 0,2-0,7 mg K, ce qui est en accord avec le fait que l'ionisation de 39,1 g K dans H_2O provoque une contraction de 5 cm^3. On peut donc penser que la diminution de volume du muscle tétanisé provient de l'ionisation de K provoquée par l'excitation. — **Potassium et diminution de volume au cours de la contraction du muscle vératrinisé;** Ernst E. et Morocz E. (135-138). — Une même excitation provoque une sortie de K musculaire plus importante chez un animal vératrinisé que chez le témoin normal et la diminution de volume de l'organe est environ 100 fois plus longue.

Les globules rouges dans le métabolisme intermédiaire; Sbarsky B. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 302-319). — Ensemble de données établissant le rôle de transporteur d'acides aminés dévolu aux globules rouges dans le sang. Les hématies fixent la plupart des acides aminés, en particulier l'histidine, injectés dans le sang et elles le cèdent au plasma lorsque celui-ci s'appauvrit en ces corps au cours de la traversée du foie et d'autres organes. Ces faits expliquent que l'on trouve en général les acides aminés à un taux plus élevé dans les hématies que dans le plasma.

Sur la diminution du temps de coagulation du sang sous l'action des oxalates; DRUCKREY H. et v. GŒLDEL R. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 480). — L'injection intraveineuse de 10 mg d'oxalate de Na chez le Chien diminue le temps de coagulation de 25 0/0 environ pendant un temps qui dure environ 40 minutes.

Le métabolisme des tissus lésés. IV; BROCK N., DRUCKREY H. et HERKEN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 711-726). — Lorsqu'on soumet des œufs de *Sphaerechinus granularis* à l'influence nocive de la saponine, de l'émétine, de la céphaline, du sublimé, de HONa, des solutions hyper- et hypotoniques, on provoque une augmentation de la respiration de ces cellules de plus de 100 0/0. Cette influence est tellement caractéristique, qu'elle peut être considérée comme une réaction très sensible pour la détection de lésions protoplasmiques.

Sur les poisons du noyau et du cytoplasme; BROCK N., DRUCKREY H. et HERKEN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 679-687). — Les auteurs ont étudié un certain nombre de substances au point de vue de leur action sur la respiration et sur la division cellulaires (sur les œufs de *Sphaerechinus*). Ces deux propriétés sont totalement indépendantes l'une de l'autre.

Études sur l'anémie provoquée par la saponine et le collargol saponiné chez le Lapin; HINDEMITH H. et MULLER L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 604-608). — L'injection intraveineuse chez le Lapin de 0,5-0,75 mg/kg de saponine produit une anémie qui disparaît après la cessation du traitement. L'administration intraveineuse de saponine et de collargol à des doses variées produit également une anémie passagère, donc inutilisable pour l'étalonnage des extraits hépatiques. L'adjonction du collargol semble même favoriser la régénération sanguine.

Action de la caféine sur le métabolisme gazeux du Rat blanc; HINDEMITH H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 587-598). — En été et en automne la caféine diminue la consommation d'O_2 du Rat blanc, tandis qu'en hiver et au printemps jusqu'au mois de mai, cette même substance produit l'augmentation de la consommation d'O_2.

Action de la caféine sur le métabolisme gazeux du Lapin; HINDEMITH H. et ANGSTENBERGER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 599-603). — A l'inverse des Rats, les Lapins réagissent à la caféine au cours des mois de l'été par une augmentation de leur métabolisme et de leur quotient respiratoire.

La réaction des capillaires autour de la morsure du sangsue; LINDEMANN B. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 490-502). — L'extrait de la tête de Sangsue contient une substance analogue à l'histamine, à laquelle est due la vasodilatation des capillaires de la peau sous l'effet de la morsure.

Les isotopes dans la recherche biochimique; ENDERS C. (*Z. Angew. Chem.*, 1940, 28.) — Les isotopes d'un même élément n'ont pas toujours les mêmes propriétés, par exemple comme activants de réactions biochimiques. C'est ainsi que le radiophosphore a une grande activité en tant qu'accélérant dans la synthèse des lécithines; au contraire le soufre radioactif (34) que l'on pourrait croire actif n'agit pas de la même façon.

Coagulation du sang et autocatalyse; ASTRUP T. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 337-355). — Recherches destinées à vérifier si, comme l'admettent de nombreux auteurs, la coagulation du sang comporte des processus autocatalytiques. Tel n'est le cas ni pour la transformation du fibrinogène en fibrine, ni pour la formation de thrombine à partir de prothrombine. Par contre, la coagulation du plasma frais, n'ayant subi aucun traitement, affecte l'allure d'un processus autocatalytique, une acidification légère abolissant ce caractère. Discussion d'ensemble sur les causes d'erreurs dans l'interprétation des résultats des recherches dans ce domaine.

Sur l'influence de l'oxyde de carbone sur la respiration et la production de lumière par les bactéries luminescentes; VAN SCHONWENBURG K. L. et VAN DEN BURG A. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 34-42). — Chez *Ph. phosphoreum*, la respiration est inhibée par CO d'autant plus que la teneur en CO de l'atmosphère augmente. La luminescence est excitée par un faible taux de CO, puis inhibée quand celui-ci croît. L'exposition à la lumière blanche fait cesser l'action de CO sur la respiration, mais elle inverse celle du même gaz à divers taux dans l'atmosphère sur la luminescence. Le mécanisme de l'action de CO n'a pu être élucidé.

Respiration d'hématies agglutinées et hémolysées; HAUROWITZ F. et SCHWERIN P. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 95-96). — Ni l'agglutination, ni l'hémolyse par un immunosérum ne modifient la respiration des hématies nucléées d'Oiseau.

Le mécanisme d'action de l'héparine; ZIFF M. et CHARGAFF E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 740). — Essai de différentes fractions protéiques du sérum sur la manifestation de l'effet anticoagulant de l'héparine: c'est l'albumine la plus soluble qui est le complément le plus actif de l'héparine.

Teneurs normales et anormales en prothrombine; MASON H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 70-73). — Sur 17 malades présentant notamment de la sprue, de la pellagre et de l'anémie pernicieuse, le taux de prothrombine a été trouvé sensiblement normal (entre 76 et 100 0/0).

Emploi de l'hexamétaphosphate de Na comme anticoagulant; LARSON C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 554-555). — L'hexamétaphosphate de formule $(NaPO_3)_6$ forme un ion complexe avec le Ca et inhibe ainsi la coagulation du sang, à partir de 0,1 g p. 100 cm³.

Etudes quantitatives sur l'antithrombine; WILSON S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 676-678). — Description d'une méthode pour mesurer l'activité de l'antithrombine du plasma oxalaté ou du sérum, l'unité est définie par l'inactivation de 1 unité de *thrombine* préformée après 4 minutes d'incubation à 28°. Dans ces conditions on trouve que 90 0/0 de la thrombine du sang en voie de coagulation peut être neutralisée par l'antithrombine existant normalement dans le sérum.

Sur la detoxication de l'acide phénylacétique par l'acide glycuronique chez l'homme; WAGREICH H., KAMIN H. et HARROW B. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 468-470). — Substitution aux méthodes par réduction employée antérieurement pour le dosage des glycurono-conjugués urinaire d'une méthode directe, plus précise (celle de Maughan et coll., *Journ. biol. Chem.*, 1938, **126**, 567). Dans ces conditions on trouve que 7,5 0/0 seulement de l'acide phénylacétique ingéré est conjugué à l'ac. glycuronique dans l'urine des 24 h.

Métabolisme de l'acide cinnamique chez l'homme; SNAPPER I., YU T. et CHIANG Y. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 30-34). — L'oxydation en acide benzoïque se produit rapidement: sur 6 g ingérés, 4 à 5 g sont excrétés en 4 heures s. f. d'acide hippurique, et 0,2 g à 0,4 g s. f. de conjugué glycuronique.

PRINCIPES IMMÉDIATS

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Remarques sur le rôle des diacides en C_4 dans le métabolisme. Recherches sur le métabolisme des lipides. X. VERKADE P. E. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 289-294). — Discussion d'ensemble illustrant l'importance du rôle des ac. en C_4 dérivés de l'ac. succinique dans le métabolisme des ac. gras.

Sur les constituants des acides gras saturés inférieurs de l'huile de sardine japonaise; NOBORI H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 59 B-60 B). — Parmi les constituants des acides gras saturés inférieurs de l'huile de sardine japonaise, l'auteur a identifié les acides laurique, caprique et caprylique.
(Anglais.)

Sur les acides gras saturés inférieurs de l'huile de hareng; NOBORI H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 110 B). — Parmi les acides gras saturés inférieurs de l'huile de hareng, on a identifié la présence des acides laurique, caprique et caprylique.
(Anglais.)

Substances à fonction cétonique dans la bile du Chien; BERMAN A. L., SNAPP E., HOUGH V. et IVY A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 547-550). L'évaluation quantitative des corps à fonction carbonyle de la bile est effectuée après réaction avec un excès d'hydroxylamine; la fraction de cette dernière non combinée est ensuite combinée au diacétylmonoxime. Le dioxime ainsi formé est ensuite précipité par l'acétate de Ni et pesé.

On peut montrer ainsi que l'ingestion d'acides biliaires oxydés provoque une augmentation des cétoniques de la bile.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Sur l'insertion des sulfures métalliques dans la kératine; ELÖD E., NOWOTNY H. et ZAHN H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1759-1762). — L'étude optique de la kératine (fibre de laine) chargée de HgS, montre que ce dernier n'est pas dissous dans la kératine, mais s'y trouve inséré de manière homogène. Il en est de même de SCd.

Procédé de séparation des mélanges de peptides; WALDSCHMIDT-LEITZ E. et TURBA F. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 55-64). — Le problème de la séparation des peptides (provenant par exemple de la dégradation des protéides) n'avait pas trouvé jusqu'ici de solution satisfaisante. La méthode des auteurs repose sur l'adsorption chromatographique. Le repérage des couches

d'adsorption semblait difficile pour ces substances incolores et sans fluorescence. Il est cependant possible en employant comme adsorbants certaines terres décolorantes (Filtrol-Neutrol); on observe dans la colonne d'adsorbant des zones claires correspondant aux couches d'adsorption, qui se détachent nettement les unes des autres. L'analyse de ces couches montre que les peptides qui y sont adsorbés diffèrent par la teneur en groupes NH_2 libres et par le quotient N/NH_2. Pour compléter la séparation, chaque fraction est de nouveau soumise à une chromatographie jusqu'à quotient constant. Les peptides peuvent être désorbés par extraction à la pyridine. Application aux peptides du clupéan scindé par la protéidase de pancréas: on arrive à une séparation presque quantitative. Les facteurs déterminants pour la séparation sont: la grandeur moléculaire des peptides, le nombre et la nature chimique des acides aminés qu'ils contiennent. La fraction la moins adsorbable est la plus pauvre en arginine.

L'interaction de l'azote aminé et des glucides; Ågren G. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 321-328). — A $p_H = 7,4$ et à 37° le glucose se combine aux divers acides aminés avec disparition de -NH_2. En 72 heures 15 à 25 0/0 de l'acide aminé (à concentration isomoléc.) se combine à l'ose, sauf dans le cas de la cystéine où le rendement atteint 70-80 0/0. Il se forme alors une combinaison contenant probablement le noyau thiazole.

Obtention de glutamine par amination de l'acide pyrrolidonecarbonique; Lichtenstein N. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 383). — Préparation de glutamine par action d'une sol. aq. NH_4OH à T ord. sur l'ac. pyrrolidonecarbonique (rendement 0,4 g glutamine p. 5 g ac. pyrrolidone carbonique).

Préparation de *dl*-glutamine; Lichtenstein N. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 185-188). — L'action de l'ammoniaque à 37° sur l'acide pyrrolidonecarbonique produit de la glutamine.

Configuration de l'acide glutamique isolé des protéides d'un tissu de leucémie lymphatique subaigue; Arnow E., Opsahl J. et Watson C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 766). — Les tissus leucétiques examinés n'ont pas permis d'isoler d'acide glutamique racémique, contrairement aux résultats de Kogl et Coll. (*Z. physiol. Chem.*, 1939, 261, 141).

Configuration de l'acide glutamique isolé des protéides des tissus embryonnaires du porc et du poulet; Clark W., Arnow E. et Opsahl J. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 767-768). — L'acide glutamique retiré de ces embryons est entièrement sous la forme *l*.

PIGMENTS.

Sur les pigments verts des poissons marins; Willstaedt H. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 260-264). — Les arrêtes de *Belone belone* (*Orphie commune*) et de *Zoarces vivipare* (*Blenne vivipare*) renferment des colorants verts appartenant probablement à la série biliaire. La peau, les arrêtes et les nageoires de *Coltus scorpius L.* contiennent un chromoprotéide vert.

Sur le pigment de Pseudomonas Beijerinckii: Kluyver Hof. A. J., Hof T. et Bœzaardt A. G. J. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 257-272). — Le *Pseudomonas Beijerinckii Hof* est un organisme parasite du haricot, qui produit un pigment pourpre quand il se développe en milieu faiblement alcalin et peu aéré. Le pigment n'est soluble que dans des sol. acides; il est constitué par le sel de Ca ou Mg de la tétrahydroxyquinone et se forme à partir de l'oxydation du mésoinositol, présent dans l'extrait de haricot, indispensable à sa formation. Parmi les précurseurs possibles de la même série, seul le *l*-inositol peut remplacer le mésoinositol. Il est probable que la bactérie oxyde l'inositol en tricétoinositol, lequel s'autoxyde dans certaines conditions pour donner naissance à la tétrahydroxyquinone.

Une méthode de séparation des coproporphyrines 1 et 3 en petites quantités; Watson C. et Schwartz S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 7-10). — Description d'un appareil susceptible de réaliser à la fois l'adsorption sur Al_2O_3 et l'élution par l'acétone de ces deux isomères.

VITAMINES-HORMONES.

État actuel et position du problème de la vitamine K; Dam H. et Glavind J. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 215-227). — Exposé d'ensemble.

L'acide pantothénique; Williams R. J. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 387-394). — Revue d'ensemble.

L'acétylaneurine: hydrolyse fermentaire et action pharmacologique; Massart L. et Dufait R. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 392-395). — L'acétylaneurine présente une action physiologique identique à celle de l'aneurine. Son hydrolyse, qui serait opérée par l'acétylcholinestérase dans le sérum, est inhibée par les arsénites, la prostigmine, les fluorures, la choline; elle est activée par Ca^{++}. Les vitesses d'hydrolyse enzymatique (sérum) de l'acétylcholine et de l'acétylaneurine sont dans un rapport sensiblement constant. Par ailleurs, les deux corps exercent la même action favorisante sur le développement de *Phycomyces Blakesleanus*.

Le nombre des liaisons peptidiques dans l'insuline; Linderstrømlang K. et Jacobsen C. F. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 64-74). — Le nombre de liaisons peptidiques contenu par atome de N dans l'insuline est de $0,753 \pm 0,005$ et dans la lactoglobuline de 0,790. La molécule (35.600) de la première renferme 292 ± 10 liaisons peptidiques et celle de la seconde (35.000) 328 ± 10. Ces faits permettent de conclure qu'il est impossible d'expliquer l'existence de classes de protéides de même poids moléculaire au moyen de la théorie du cyclol (Wrinch). Par contre, ils sont compatibles avec la théorie de Bergmann, puisque les valeurs obtenues ne s'écartent pas au delà des erreurs expérimentales possibles des nombres 288 ($2_8 \times 3_2$) et 324 ($2_2 \times 3_4$).

Nature des androgènes dans l'urine de l'homme castré; Hoskins W. et Webster B. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 604-607). — Chez deux hommes castrés excrétant 6 U. I. par jour de corps androgènes, le fractionnement par le digitonoside suivi de l'essai sur le chapon montre que le rapport $\frac{\text{androsterone}}{\text{déhydro-iso-androsterone}}$ est de 4/1 Chez l'homme normal, ce rapport est voisin de 1.

CHIMIE VÉGÉTALE.

L'isolement du maltol des produits d'hydrolyse des matières protéiques avec l'acide chlorhydrique; Kihara K. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 132 B). — Le maltol a été isolé des céréales et en particulier des produits d'hydrolyse par ClH des protéides du soja ou de la glutéine brute. Il cristallise sous forme d'aiguilles rouges qui se subliment par chauffage. Le maltol ne contient ni N, ni S. Il donne une coloration violet rouge avec Cl_3Fe. Il réduit la solution de NO_3Ag ammoniacal et donne un sel cuivrique vert avec $(OH)_2Cu$.

(Anglais.)

Sur un nouveau polypeptide isolé de Eisenia Bicyclis. III. Etude de la structure chimique de l'Eisénine; Ochira T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 71-72). — L'eisénine a été transformée en dérivé de la thiohydantoïne au moyen du sulfocyanate de NH_4 et de $(CH_3CO)_2O$. Puis ce dérivé a été décomposé par NH_3 à 25·0/0. On a obtenu 2 substances cristallisées, l'une, F. 160°-161°, qui a été identifiée comme étant la *méthyl-5-thiohydantoïne-2* et l'autre, F. 240°-241°, qui est un nouveau dipeptide $C_{10}H_{14}O_4N_4$. Ce dipeptide a été identifié comme étant la diamide de l'*acide-l-pyroglutamyl-d-glutamique*. De ces résultats, l'auteur conclut que l'eisénine est le *l-pyroglutamyl-d-glutamyl-d-alanine*.

(Anglais.)

Recherches sur les colorants des champignons. XIII. Sur la phomazarine, le colorant de Phoma terrestris Hausen. I. Kögl F. et Sparenburg J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 1180-1197). — Les auteurs ont isolé des cultures de *Phoma terrestris* Hansen un colorant, la *phomazarine*, qui cristallise en fines aiguilles orangées F. 197° (déc.) et qui répond à la formule $C_{13}H_{17}O_4N$; *ester méthylique* $C_{14}H_{19}O_4N$, F. 213° (déc.). L'acétylation de la phomazarine donne un composé $C_{13}H_{14}O_4N(OCOCH_3)_3$, difficile à purifier, F. 180°-185° (déc.). L'acétylation de son ester méthylique donne un composé $C_{16}H_{17}O_5N$ $(COCH_3)_3$, F. 170° (déc.). L'hydrogénation de la phomazarine en solution alcaline donne un dérivé dihydrogéné qui se réoxyde facilement à l'air. Avec Cl_4Sn, la phomazarine donne une laque stannique orangée. En chauffant la phomazarine à 220°-230° sous 0,001 mm Hg, on obtient un dérivé décarboxylé F. 254°. La méthylation de la décarboxyphomazarine par la méthode de Purdie donne la *triméthyl-décarboxy-phomazarine* F. 160° et la *diméthyl-décarboxy-phomazarine* F. 184°-185° (déc.). En oxydant la phomazarine par H_2O_2 en présence de SO_4H_2, on a reconnu parmi les produits d'oxydation les acides butyrique et valérique. En chauffant la triméthyl-décarboxy-phomazarine avec ICH_3 en tube scellé à 100°, on obtient un isomère de ce composé, F. 193°. D'après ces résultats, on déduit que la constitution de la phomazarine peut être représentée par le schéma suivant:

$$\left[C_{13}HN \right] \begin{matrix} (\text{-}CH_2.CH_2.CH_2.CH_3) \\ (=O)_2 \\ (\text{-}OH)_2 \\ (\text{-}OCH_3) \\ (\text{-}COOH) \end{matrix}$$

(Allemand.)

Substances insaponifiables de l'huile de soja; Nakamura M. et Tomita S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 246 B-250 B). — Les substances insaponifiables obtenues à partir de l'huile de soja extraite par C_6H_6 renferment 90 0/0 de stérols précipitant par le digitoroside, le restant étant formé de matières colorantes et de substances odorantes. Les substances insaponifiables ont été séparées en 2 fractions: l'une renfermant les stérols et l'autre les pigments, par recristallisation dans l'alcool. En traitant la fraction renfermant les pigments par l'éther de pétrole, on a isolé un pigment insoluble dans ce solvant. Après purification par chromatographie sur O_3Al_2 et cristallisation dans un mélange C_6H_6-CH_3OH, ce pigment a été isolé sous forme de cristaux brun-rouge F. 159°,1-160°,1, il est optiquement inactif et a la même formule

moléculaire $C_{40}H_{56}O_4$ que la fucoxanthine. Il présente des maxima d'absorption à 502, 475 et 443 mμ dans CS_2. Ce pigment a été dissous dans C_6H_6 et étudié chromatographiquement sur une colonne de Al_2O_3. Le chromatogramme a été développé par l'éther de pétrole et on voit apparaître 3 bandes principales. Le pigment dans chaque bande a été soumis de nouveau à une analyse chromatographique puis à une cristallisation dans CH_3OH-C_6H_6. De la bande supérieure, on a isolé un pigment impur ressemblant à la fucoxanthine, de la bande moyenne de la taraxanthine et de la bande inférieure de la lutéine.

(Anglais.)

Substances insaponifiables dans l'huile de soja; NAKAMURA M. et TOMITA S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 267 B-271 B). — Étude des pigments de la fraction soluble dans l'éther de pétrole des matières insaponifiables extraites de l'huile de soja. Par l'analyse chromatographique, on a isolé un pigment $C_{40}H_{54-56}O_4$ qui a le même spectre d'absorption et le même point de fusion que l'éloxanthine, mais qui en diffère par son activité optique. On a isolé, en outre, quelques xanthophylles amorphes et une substance huileuse ressemblant au tocophérol.

(Anglais.)

Huile de Po-Yoak; STEGER Alph. et van LOON J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 954-956). — La composition approximative de l'huile de Po-Yoak est la suivante : acide couëpinique 41 0/0, acide élaéostéarique 31 0/0, acides saturés 12 0/0, reste de glycérol 4,3 0/0, insaponifiable 0,9 0/0, substances volatiles 1,8 0/0, acides linolique et oléique 8 0/0.

(Allemand.)

Recherches sur le tanin d'Acacia confusa Merrill; ISII M. et OSIMA Y. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 92). — L'écorce d'*Acacia confusa* Merrill renferme environ 10 0/0 de tanin. Le tanin purifié est une poudre amorphe légère brune. C'est un tanin produisant du phlobaphène. Sa rotation spécifique est + 70°,8. Il renferme 5,07 0/0 H et 59,51 0/0 C. Du mélange de catéchols qui représente 0,12 0/0 de l'écorce, on a isolé le *d*-catéchol et le *l*-épicatéchol.

(Anglais.)

DIASTASES-FERMENTATIONS

Utilisation de l'oxydation et de la réduction biochimique pour des préparations; FISCHER F. G. (*Z. Angew. Chem.*, 1940, 461). — On expose les divers types de réactions chimiques susceptibles d'être exécutées en appliquant les méthodes d'oxydation et de réduction biochimiques : réduction zymochimique des aldéhydes et cétones, déshydration des alcools; oxydation des aldéhydes en acides; hydrogénation des composés éthyléniques en général; hydrogénation et deshydrogénation des stéroïdes, de la stéarine et de l'acide gallique; réduction des stéroïdes cétoniques, deshydrogénation des oxystéroïdes, hydrogénation des stéroïdes non saturés, oxydation des groupes méthyléniques.

Effet des composés sulfhydrylés et d'autres réducteurs sur la décarboxylation de l'acide pyruvique par la levure lavée aux alcalis; GREENBERD L. D. et RINEHART J. F. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 495-497). — Une activation très nette de la cocarboxylase synthétique ajoutée est observée sur l'action du glutathion, de la cystéine, du bisulfite de Na ou même de SH_2. On pense que les groupements SH — libres sont indispensables à l'activité diastasique.

Fermentation de l'acide pyruvique par Clostridium botulinum; CLIFTON C. E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 585-587). — Cette fermentation peut se représenter suivant l'équation :

$$2\,CH_3.CO.CO_2H + H_2O = 2\,CO_2 + CH_3.CH_2OH + CH_3.CO_2H$$

Utilisation de la serine par *Clostridium bulylinum*; CLIFTON C. E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 588-590). — Les besoins énergétiques des suspensions lavées peuvent être en partie couverts par une utilisation directe représentable par

$$2\,CH_2OH.CHNH_2.CO_2H + H_2O = 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + CH_3.CH_2OH + CH_3.CO_2H$$

Le système enzymatique acétylméthylcarbinol de *Aerobacter aerogenes*; SILVERMAN M. et WERKMAN C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 777-778). — La décomposition suivante de l'acide pyruvique est confirmée par les méthodes manométriques :

(1) $CH_3.CO.COOH + HOH \rightarrow H.COOH + CH_3.COOH$, $H.COOH \rightarrow H_2 + CO_2$

(2) $2\,CH_3.CO.COOH \rightarrow CO_2 + CH_3.CO.CHOH.CH_3$

Cette dernière réaction est inhibée en milieu alcalin.

Valeurs de la phosphatase, du Ca et du P sériques dans l'enfance; BARNES D. et MUNKS B. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 327-331. — Les données fournies par deux groupes de nourrissons entre la naissance et l'âge de un an sont très homogènes, si les enfants sont bien surveillés : les chiffres normaux oscillent entre 9 et 13 unités Bodansky 10,8-12,3 mg et 5,9-6,4 mg pour les phosphatases, le Ca et le P respectivement (dans 100 cm³ de sérum).

L'acide pyruvique dans le sang et le liquide céphalorachidien; BUEDING E. et WORTIS H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 245-248). — La méthode décrite pour le sang (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**, 585) est appliquée au l.c.r. sans addition de monoiodacétate, inutile pour ce dernier. La teneur de celui-ci est toujours voisine du taux du sang prélevé en même temps. Sur 16 cas, où ces taux étaient élevés, 13 correspondaient à une déficience reconnue en vitamine B_1.

Métabolisme de l'acide citrique libre chez le Rat; KUETHER C., MEYER C. et SMITH A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 224-227). — L'acide citrique n'apparaît pas dans les fèces; comme le contenu intestinal ne le détruit pas, on conclut à une absorption de 92 à 99 0/0 (sur 800 mg d'ingéré en 2 jours).

L'aldéhyde-mutase végétale; MICHLIN D. M. et BORODINA O. J. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 28-33). — Description de la préparation d'aldéhyde-mutase purifiée, à partir du petit pois. Le produit obtenu ne contient pas de déhydrase; son action est indépendante de la cozymase, mais elle est inhibée par ICH_2–COOH. L'enzyme catalyse la dismutation des aldéhydes acycliques (même valérianique et isovalérianique) et cycliques, les aldéhydes salicylique et *d*, *l*-glycérique étant d'excellents substrats.

L'assimilation oxydative des glucides; par *Pseudomonas saccharophila* **et contribution à l'étude de l'oxydation directe des di- et triosides**; DOUDOROFF M. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 59-72). — *Ps. saccharophila* est une bactérie autotrophe oxydant H_2, présentant une remarquable aptitude à s'adapter aux divers glucides sur lesquels on la cultive. Les diosides à liaison β-osidique permettent une respiration (combustion complète) analogue à celle obtenue en présence de glucose, ceux à liaison α-osidique sont métabolisés beaucoup plus rapidement que leurs oses constitutifs. Le glycogène et l'amidon sont hydrolysés en diosides par des enzymes extracellulaires. La plupart des oses, les acides lactique et pyruvique sont décomposés avec 1/3 des quantités présentées totalement oxydées et 2/3 assimilées, mais, en présence de dinitrophénol, ils sont entièrement oxydés.

Sur la phosphorylation enzymatique de la codéhydrase I en codéhydrase II; ADLER E., ELLIOT S. et ELLIOT L. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 80-96). — Dans le système : suc de macération de levure + hexosediphosphate + phosphate + codéhydrase I, une partie de cette dernière est phosphorylée en codéhydrase II. La transformation de CoI en CoII s'opère soit par fixation de phosphate minéral couplée avec la déhydrogénation de triosephosphate, soit par transphosphorylation entre l'acide phosphopyruvique provenant de la déhydrogénation du triosephosphate et CoI. Ces deux voies sont en général couplées. La première n'est pas sensible à FNa, lequel inhibe la seconde grâce à son action d'arrêt sur la transformation de l'acide phosphoglycérique primitivement formé en acide phosphopyruvique. ICH_2–COOH inhibe les deux processus par son action sur l'apodéhydrase du triosephosphate. La seconde voie peut être empruntée directement en substituant l'acide phosphoglycérique à l'acide hexosediphosphorique. La phosphorylation de CoI en CoII considérée comme réversible (EULER, ADLER) paraît être en relation avec l'action cophosphorylasique de CoI, mais elle n'est pas identique à la réaction mettant en œuvre celle-ci directement.

Description d'une méthode de préparation de CoII à partir de CoI, par phosphorylation enzymatique.

La teneur en aneurinepyrophosphate de divers muscles du Rat et du Pigeon; WESTENBRINK H. G. K., WELDMAN H., van DORP D. A. et GRUBER M. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 90-93). — La teneur des divers muscles en aneurinepyrophosphate est inégale, les organes étudiés pouvant être classés par ordre décroissant, dans les séries suivantes. Rat : cœur, diaphragme, muscle intercostal, muscles de la patte. Pigeon : cœur, pectoral, muscles de la patte, gésier. Alors que chez le Rat les teneurs observées dans le cœur sont beaucoup plus élevées que dans les autres muscles, la différence est minime entre le cœur et le pectoral du Pigeon. Écarts individuels importants (cœur : 6-10 γ p. g. chez le Rat, 3-6 γ chez le Pigeon).

Phosphate d'aneurine et phosphatase des levures; WESTENBRINK H. G. K., van DORP D. A., GRUBER M. et VELDMAN H. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 73-89). — Les levures contiennent une phosphatase hydrolysant

très activement l'aneurinephosphate et gênant le dosage de celui-ci dans les levures. La stimulation du système carboxylénique par l'aneurine (Ochoa) est due à l'action inhibitrice de ce corps sur la phosphatase dédoublant l'aneurinepyrophosphate (cocarboxylase). Ce dernier est décomposé en un premier temps en phosphate et en aneurine-orthophosphate, puis en aneurine et phosphate, un même enzyme opérant sans doute les deux réactions.

Sur les systèmes enzymatiques du métabolisme glucidique du muscle; Willstatter R. et Rohdewald M. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 1-63). — Très important travail d'ensemble comportant une mise au point de l'état actuel de la question et de nombreuses expériences destinées à confirmer ou infirmer des faits antérieurs ou à établir des données nouvelles. Le système glycolytique du muscle apparaît comme très fragile et susceptible de s'altérer facilement par extraction, dessiccation, hachage du tissu. Cette aptitude exceptionnelle à se modifier, tant dans son activité que dans l'orientation des réactions qu'il permet, traduirait la facilité avec laquelle il pourrait aussi *in vivo* orienter le métabolisme du glucose suivant diverses conditions cellulaires. L'action de purée de muscle (et non d'extrait musculaire) et d'hexokinase sur le glucose aboutit à la formation d'acide lactique par l'intermédiaire du glycogène. En l'absence d'hexokinase, la purée de muscle mise en présence de quantités abondantes de glucose donne naissance à un oside différent du glycogène.

Sur la glycolyse phosphorylante des tissus animaux; Meyerhof O. et Perdigon E. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 353-362). — Dans les extraits de divers tissus, l'oxydoréduction entre le triosephosphate, formé à partir d'hexosediphosphate, et l'acide pyruvique a lieu avec une très grande vitesse en présence des accepteurs de phosphate appropriés, la créatine et l'ester de Robison étant plus actifs à cet égard que le glucose et le fructose. En ajoutant le système cœnzymatique (cozymase et adénylpyrophosphate), la vitesse de la réaction dans les extraits est du même ordre de grandeur que la glycolyse propre des tissus étudiés (rétine, rein, foie, embryon de Rat et de Poulet). Les tissus doués du plus grand pouvoir glycolytique donnent les extraits les plus actifs.

Métabolisme des glucides dans le cerveau; Corcoran A. C. et Page I. H. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 10-27). — Mise au point critique de l'état actuel de la question.

Sur le métabolisme des glucides dans la fécondation de l'œuf d'oursin; Orström Å. et Lindberg O. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 367-384). — L'œuf de *Paracentrotus lividus* contient avant fécondation 25 mg de glycogène pour 100 mg N et 10 minutes après 20,2 mg; 4,8 mg disparaissent au moment même de la fécondation, puis la glycogénolyse devient beaucoup plus lente. Des oses réducteurs disparaissent également au moment de la fécondation, tandis que les esters phosphoriques, l'acide lactique et les acides cétoniques demeurent inchangés dans leur taux. Dans les purées d'œufs non dialysées, l'addition de spermatozoïdes provoque également une glycogénolyse sans modification des esters phosphoriques et de l'acide lactique. Aucune glycogénolyse après dialyse. Action inhibitrice de la phlorhidzine. Le métabolisme du glycogène pendant la fécondation s'opère par une autre voie qu'au cours de la contraction musculaire.

Le métabolisme aérobie de l'acide citrique par les bactéries du type *Coli*; Brewer C. R. et Werkman C. H. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 318-326). — Les bactéries du type *Coli* métabolisent l'acide citrique, *Aerobacter indologenes* produisant H_2, *Citrobacter* non. Les arsenites et iodacétates inhibent l'assimilation de l'acide citrique par ces bactéries. A. *indologenes* oxyde en aérobiose les acides citrique, oxalacétique, malique, fumarique et pyruvique, tous fermentescibles et les acides formique, acétique et succinique qui sont les produits normaux du métabolisme bactérien de l'acide citrique. L'acide aconitique n'est oxydé qu'après une période d'induction; les acides tricarballylique, itaconique ne le sont pas.

Quelques activateurs des labferments bactériens; Talce-Niedra D. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 163-166). — Le labferment de bactéries diverses (*B. fluor. liqu.*, *B. mesentericus*, *B. subtilis*) est activé par l'acide ascorbique, Cl_3Fe, CNK et, beaucoup plus encore, par divers extraits de végétaux (pois, pomme de terre, graines de *Carum carvi*).

Sur les fractions phosphorées des hémolysats de globules rouges de Cheval métabolisant de l'acide hexosediphosphorique; Lennerstrand A. et Lennerstrand M. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 211-218). — Le métabolisme de l'acide hexosediphosphorique dans les hémolysats est sous la dépendance d'une zymohexase aboutissant à la formation des acides glycérinaldéhydephosphorique et dioxyacétonephosphorique. Le premier fixe PO_4H_3 en présence de pyocyanine + O_2 en donnant naissance à l'acide 1.3-diphosphoglycérique, dont la déphosphorylation conduit à l'acide 3-monophosphoglycérique.

Recherches sur les ferments lactomannitiques; Bolcato V. et Tono P. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 273-277). — Le rapport entre les produits de dégradation de l'acide pyruvique par un ferment lacto-mannitique dépend de la concentration du substrat et du p_H. Toutefois à $p_H = 4,5$ la dégradation de l'acide pyruvique est indépendante de sa concentration, ce p_H apparaissant comme un optimum pour certaines réactions métaboliques.

Formation de triméthylèneglycol à partir du glycérol par *Aerobacter*; Mickelson M. N. et Werkman C. H. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 252-256). — Quatre souches d'*Aerobacter* mises en présence de glycérol et de sels ont transformé 45 0/0 du glycérol en triméthylèneglycol et ont en outre produit des quantités importantes de 2.3-butylèneglycol et, en petite quantité, de l'acétylméthylcarbinol. Ces résultats sont en opposition avec l'opinion que seules les formes intermédiaires des *B. Coli aerogenes* forment du triméthylèneglycol à partir du glycérol, ce caractère ne pouvant dès lors permettre de les différencier d'*Aerobacter*.

Dégradation anaérobie de l'acide citrique par les bactéries du groupe *Coli*; Brewer C. R. et Werkman C. H. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 236-240). — Production par *Citrobacter* d'H_2, CO_2, acide acétique et succinique à partir d'acide citrique. *Aerobacter* donne en outre naissance à des acides formique et lactique, de l'éthanol, de l'acétylméthylcarbinol et du 2.3-butylèneglycol. Il est probable que les acides acétique et succinique ont un précurseur commun.

Sur la dismutation du *p*-tolylglyoxal. II; Veibel S. et Hansen H. W. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 180-184). — L'hydrate de *p*-tolylglyoxal donne naissance en présence de levure plasmolysée aux acides *p*-méthylmandélique et *p*-toluylique et à de l'alcool *p*-méthylphénylacylique. La présence des deux derniers corps est due à l'action d'une mutase, celle du premier témoigne de la présence d'une glyoxalase. En présence d'ICH_2-COOH l'activité mutasique est ralentie et il ne se forme presque plus d'alcool *p*-m., tandis qu'en présence de CNK il n'y a plus d'action glyoxalasique importante; il se forme alors peu d'acide *p*-méthylmandélique et beaucoup d'alcool *p*-méthylphénylacylique.

Sur l'importance biologique de l'acide citrique. I. Recherches sur les moisissures; Simola P. E. et Alapenso H. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 241-247). — Expériences destinées à étudier la synthèse de l'acide citrique par les moisissures dans les conditions où les tissus animaux produisent ce corps. L'*Aspergillus* donne naissance à de l'acide citrique à partir des acides malique et pyruvique et, en présence des deux, les quantités formées sont la somme de celles obtenues en présence de q. correspondantes d'un seul. Pas de formation certaine avec l'acide acétique et aucune à partir de glucose dans des essais de courte durée, alors qu'en 24 heures le glucose est citricogène, probablement grâce à des processus liés à la croissance de la moisissure. Il est probable que la formation d'acide citrique s'opère par les mêmes réactions chez tous les êtres vivants.

La déphosphorylation du 2.3-diphosphoglycérate dans les hématies du Cheval; Lennerstrand A. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 248-259). — Étude de l'hydrolyse du 2.3-diphosphoglycérate de Na dans l'hémolysat des globules de Cheval. L'acide adénylique du muscle et Mg activent le dédoublement de l'ester en présence de phosphates, tandis que l'addition isolée de ceux-ci le protège, cette action étant attribuée à l'effet inhibiteur sur l'adénylphosphatase. NaF arrête l'hydrolyse du diphosphoglycérate dans tous les cas et CH_2I-COOH la diminue. En présence de glucose et de phosphates, il se forme du diphosphoglycérate, et cela même si le milieu contient FNa. Pour l'auteur l'ester jouerait le rôle d'un tampon dans les hématies.

Le fluorure de sodium comme inhibiteur de réactions fermentaires; Dufait R. et Massart L. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 337-338). — L'action inhibitrice des fluorures est toujours plus marquée en milieu acide quand elle s'exerce sur la lipase du ricin, la succinodéhydrogénase et la cholinestérase, comme sur les autres estérases étudiées antérieurement à cet égard. On admet que l'action des fluorures est due à la formation de complexes avec des ions métalliques indispensables à celle des enzymes.

Sur l'adsorption du lab; Talce-Médra D. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 342-347). — La chymase des bact. lactiques est adsorbée par $AL(OH)_3$ au p_H optimum de 6,0-6,6; elle peut ensuite être éluée par une sol. tampon de phosphates m/15 à $p_H = 6,6$-6,8.

Sur la dismutation du *p*-tolylglyoxal; Veibel S. et Darling S. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 348-352). — La levure ou le cresson agissant sur le *p*-tolylglyoxal donnent naissance aux ac. *p*-méthylmandélique et *p*-toluylique, isolés à l'état pur et à de l'alcool *p*-méthylphénacylique, isolé à l'état de dérivé *p*-carboxyphénylhydrazinique. Il y a donc lieu d'admettre que le *p*-tolylglyoxal

a été dismuté (2 mol.) en alcool *p*-méthylphénacylique (1 mol.) et acide *p*-tolylglyoxylique (1 mol.) par les systèmes enzymatiques mis en œuvre, l'acide *p*-toluylique apparaissant dans le milieu provenant de la décarboxylation oxydative de l'acide *p*-toluylglyoxylique. D'autres voies demeurent possibles pour la formation de l'acide *p*-toluylique.

Glycogénolyse et glycogénogenèse dans les extraits de rétine; Sullmann H. et Bruckner R. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 167-176). — Dans les extraits de rétine doués de pouvoir glycolytique, la glycogénolyse s'opère principalement par voie de phosphorolyse. L'addition d'acide glucose-1-phosphorique (Cori) inhibe la phosphorylation du glucose et du glycogène et on n'observe aucune formation additive d'acide lactique en présence de deux substrats, soit : glucose + glycogène, glucose + ester de Cori, glycogène + ester de Cori, ce qui tient probablement à l'identité du métabolisme de ces divers glucides. Du glycogène se forme à partir de l'ester de Cori ajouté aux extraits de rétine.

La spécificité de la maltase des moisissures; Hestrin S. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 193-203). — Les préparations brutes de takadiastase (*Aspergillus orizae*) hydrolysent le maltose et de très nombreux osides; elles servent de matière première à une préparation de takamaltase différente de la maltase de levure. Le chauffage à ébullition pendant 10 minutes inactive toutes les osidases de la takadiastase, sauf la maltase. Celle-ci peut également être séparée de la saccharase grâce à sa plus grande résistance vis-à-vis des acides. La takamaltase ne peut pas opérer la synthèse de l'α-méthylglucoside dans les conditions où celle-ci a lieu en présence de maltase de levure. Ces résultats sont en désaccord avec la théorie de la spécificité des osidases formulée par Weidenhagen, mais en accord avec la théorie de Leibowitz. La takamaltase est une glucomaltase.

Sur la dégradation de l'acide acétylacétique par *B. coli communis*; Deotto R. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 289-305). — *B. coli com.* décompose l'acide acétyl-acétique, probablement par autocatalyse, en aérobiose seulement, le substrat ou ses produits d'oxydation stimulant le métabolisme respiratoire de la bactérie. La forme S de celle-ci est à cet égard seule active. La voie la plus probable de dégradation de l'acide acétylacétique est le passage par les acides pyruvique, puis succinique, la formation d'acide β-hydroxybutyrique et l'hydrolyse en acide acétique devant être écartées.

Sur les enzymes dédoublant les glucosides actifs sur le cœur, en particulier ceux des graines des Strophanthus; Stoll A. et Renz J. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 363-382). — Très important travail d'ensemble précédé d'une revue des travaux antérieurs. Les glucosides actifs sur le cœur sont hydrolysés par diverses osidases avec libération soit d'un ose, soit d'un dioside. La *strophantobiase* libère du cymarose de la *k*-strophantine-β, du β-glucose de la périplocine et du scillarène A; elle est sans action sur les autres glucosides du *strophanthus*, de la digitale, de la scille. La *scillarénase* présente la même spécificité, mais est plus active sur le scillarène A (action sur la périplocine pas étudiée). Les enzymes des digitales (*digilanidase* et *digipurpidase*) dédoublent en outre les glucosides A, B et C de *Digitalis lanata*, A et B de *D. purpurea* et les désacétyldigilanides A, B et C. L'α-glucosidase de levure n'hydrolyse parmi tous ces corps que le *k*-strophantoside et son dérivé le strophantotriose (cymarose-β-glucose-α-glucose) avec libération d'α-glucose. La β-glucosidase de l'émulsine est inactive sur tous les glucosides étudiés; elle ne dédouble que certains osides en dérivant, à savoir : strophantobiose (cymarose-β-glucose), digilanidobiose (digitoxose-β-glucose), scillabiose (rhamnose-β-glucose). La strophantobiase a été extraite des graines de *Strophantus Courmontii* par l'eau et précipitée par alcool. Ses sol. aq. ont un *p*H optimum de 4,6-6,5 et une T optima d'action de 45°. Elle est accompagnée d'α-glucosidase dans les extraits des graines.

Sur la méthode dans les recherches sur la β-glucosidase; Veibel S. et Lillelund H. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 161-179). — L'optimum d'action de la β-glucosidase sur l'*o*-crésolglucoside en milieu acétoacétique est à $p_H = 5,0$, en milieu phosphaté ou citraté à $p_H = 4,4$. Avec le *n*-butylglucoside optimum à $p_H = 4,2$-$4,4$ dans ces divers milieux. Les constantes de vitesse de la réaction dépendent de la sol. tampon employée (écarts atteignant 20 0/0); de même, les constantes d'affinité en sorte que leur emploi pour caractériser une action enzymatique ne peut être considéré comme très rigoureux.

Sur la séparation chromatographique de quelques β-glucosidases; Zechmeister L., Toth G. et Furth P. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 155-160). — L'adsorption chromatographique sur O_3Al_2 et élution à $p_H = 4,6$ (tampon acéto-acétique) a permis de séparer certaines β-glucosidases de *Merulius lacrimans* (amygdalase, gentiobiase, salicinase).

Activité phosphatasique des dents et du dermatosquelette chez les poissons (cyclostomes, sélaciens et téléostéens). Biochimie comparée de l'ossification; Roche J., Bullinger E. et Collet J. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 273-277). — Les dents calcifiées des sélaciens et des téléostéens renferment la phosphomonoestérase A_1, tandis que les dents cornées des cyclostomes en sont dépourvues. De même, la peau sans écailles (os dermiques) de divers poissons, contrairement aux peaux des espèces à écailles. Il existe donc un parallélisme étroit entre la calcification des dents et des téguments et leur activité phosphatasique, celle-ci jouant le même rôle dans l'ossification chez tous les vertébrés.

Activité phosphatasique et croissance des os dermiques (écailles) chez les poissons (sélaciens et téléostéens); Roche J., Mourgue M. et Collet J. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 257-260). — Les os dermiques des poissons cartilagineux (Raies) présentent une activité phosphatasique d'autant plus grande qu'ils sont le siège d'une calcification plus rapide. Les écailles des poissons osseux (Sardines) sont dépourvues de phosphatase pendant la saison où elles ne se développent pas; elles sont par contre très riches en cet enzyme pendant la saison où elles croissent (formation des « anneaux d'été »). La phosphatase joue le même rôle dans le processus de croissance osseuse rapide chez tous les vertébrés.

Influence du fluorure de sodium et de l'acide monoiodacétique sur les dégradations anaérobie et aérobie de quelques substrats par Propionibacterium pentosaceum; Chaix P. et Fromageot C. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 353-361). — FNa 0,02 M inhibe totalement les dégradations anaérobies du glucose et de l'ac. lactique et n'a qu'une très faible action sur la dégradation anaérobie de l'ac. pyruvique par *Propionibacterium pentosaceum* non proliférant; il n'a aucune action sur le métabolisme aérobie des trois corps sauf qu'il ramène à 1 la valeur de Q.R. de glucose, normalement voisin de 0,85 dans le milieu étudié. I CH_2-COOH 0,0004 M inhibe complètement la fermentation du glucose, son action sur l'oxydation du même corps étant relativement faible. Il est probable que l'action de NaF s'exerce sur la réduction de l'ac. lactique en propionique ($2\ CH_3$-CHOH-COOH $\rightleftarrows$ CH_3-CO-COOH + CH_3-CH_2-COOH + H_2O) et que celle d'ICH_2 tienne à l'inhibition d'une dihydrase participant au métabolisme du glucose (triosephosphate-déhydrase). L'ac. malonique n'exerce aucune influence sur les processus étudiés.

Recherches enzymatiques sur les céréales. XI. Sur l'adsorption de l'amylase du riz; Yamagishi G. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 86-87). — Étude de l'adsorption des enzymes amylolytiques provenant du riz germé sur (OH)$_3$Al préparé par la méthode de Willstätter. Dans les conditions expérimentales de l'auteur, l'adsorption de l'enzyme est complète en 30 minutes. Le degré d'adsorption croît avec la quantité d'agent adsorbant et avec la concentration des solutions d'enzymes. Le p_H optimum pour l'adsorption est 4,0-4,5. Le glucose et le maltose semblent avoir un effet favorable sur l'adsorption de l'enzyme, tandis que l'amidon a un effet inhibiteur. Il est impossible de séparer, par adsorption, les enzymes provoquant la liquéfaction, l'hydrolyse en dextrines et la saccharification de l'amidon. — **XII. Sur l'élution de l'amylase de riz adsorbée** (*Ibid.*, p. 87). L'élution de l'enzyme se fait très rapidement. Le p_H optimum pour l'élution diffère suivant le tampon employé : p_H 9,3 dans un tampon au borate et p_H 6,5 dans un tampon au phosphate. Lorsque le p_H de la solution est maintenu constant (6,5) avec un tampon au phosphate, le degré de l'élution augmente avec l'accroissement de la concentration du mélange de phosphate. SO_4K_2 est le meilleur composé pour l'élution de l'amylase adsorbée. Après élution, l'enzyme est environ 25 fois plus actif que l'enzyme primitif.
(Anglais.)

Inhibition de l'acétylcholinestérase par des matières colorantes et par l'ésérine; Massart L. et Dufait R. P. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 364-368). — Les colorants acides (rouge Congo, bleu de Chicago) sont sans action, tandis que les colorants alcalins (chrysoïdine, bleu de méthylène) sont inhibiteurs et cela d'autant plus intensément que la dissociation de l'ammonium quaternaire est plus forte; par exemple le bleu de méthylène est plus fortement inhibiteur que le violet de Lauth ou la thionine. Leur action est liée à l'am. quaternaire, car, par exemple, la pseudobase du violet cristal est sans effet, contrairement à la base (non traitée par NaOH). La lipase hépatique ne se comporte pas à ces divers égards comme l'acétylcholinestérase (du sérum de Cheval). Le mécanisme de l'inhibition de celle-ci par le bleu de méthylène et par l'ésérine ne doit pas être identique.

Cinétique de l'hydrolyse du β-glycérophosphate de sodium par la phosphatase « alcaline » 1; Cloetens R. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 333-336). — L'étude de la cinétique de l'hydrolyse de l'ester à des concentrations en Mg^{++} et en substrat variant de 10^{-3} M à $10^{-1,6}$ M a donné des résultats permettant de penser que la réaction est progressivement inhibée par les phosphates qu'elle libère. Cette inhibition est partiellement empêchée par le substrat et par Mg^{++}.

Sur le système phosphatasique des

hématies; ROCHE J. et BULLINGER E. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 278-291). — Le système phosphatasique des hématies est constitué par deux phosphomonoestérases (A_1 et A_2), la première existant toujours en quantité beaucoup moins abondante que la seconde dans les hémolysats, où son activité ne s'exerce qu'en présence d'activateurs. La phosphomonoestérase A_1 des globules rouges est identique à celle de l'os, du rein, du foie, du cerveau. Elle dédouble les β-glycérophosphates préférentiellement aux α à un *p*H optimum de 9,2-9,5; elle est fortement activée par Mg^{++} (9 Mg optimum = 2,5-3,0) et inhibée par les fluorures et les oxalates. Son activation par Mg^{++} provoque un déplacement de son p_H optimum d'autant plus important (jusqu'à $p_H = 7,0$) que [Mg] est plus grand. L'adsorption de l'enzyme au kaolin supprime cette particularité de comportement, laquelle peut donc être attribuée aux conditions de milieu existant dans les hémolysats. La phosphomonoestérase A_2, de beaucoup la plus abondante, est très probablement identique à l'α-glycérophosphatase des levures (A. Schäffner et E. Bauer, *Z. Physiol. Chem.*, 1934, 225, 245). Elle est beaucoup plus active sur les α- que sur les β-glycérophosphates au *p*H optimum de 6,0-6,2. Toutefois, contrairement à l'enzyme végétal, elle est presque insensible aux sels de Mg et les fluorures et les oxalates ne l'inhibent que faiblement; mais ces différences s'atténuent quand l'enzyme est adsorbé sur kaolin. On a pu séparer la phosphoestérase A_1 des hémolysats par adsorption sur kaolin à $p_H = 6,0$ et élution à $p_H = 9,5$. Ni les glycérophosphates, ni les sels de Mg ne présentent de propriété coéluante, tandis que la pseudoglobuline du sérum favorise l'élution de l'enzyme fixé au kaolin.

Pouvoir tributyrasique des hématies, du plasma et du foie. L'action du citrate de sodium et de l'hydrate de chloral; SCOZ G. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 1-4). — La tributyrase du foie est, comme celle du sang et des surrénales, fortement activée par les citrates. La tributyrase du sang (plasma et hématies) est inhibée par l'hydrate de chloral à forte concentration (10 mg par cm³), de petites quantités de ce corps pouvant être activatrices.

Les lipases du plasma et des hématies au cours du jeûne, de la réalimentation, de l'avitaminose C et de l'hyperthyroïdisme. Influence des quantités de substance active et du temps d'incubation sur le pouvoir lipasique du sang; SCOZ G. et ZORZOLI G. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 177-192). — La lipase des hématies, insensible à la quinine, à l'atoxyl, se distingue de celle du plasma par sa plus grande sensibilité aux variations de *p*H du milieu. Le pouvoir lipolytique du plasma est directement proportionnel au temps d'incubation et à la quantité de substance active dans des expériences de courte durée et en présence de peu d'enzyme; lorsque la valeur des variables temps et enzyme augmente, il devient proportionnel au logarithme de la quantité d'enzyme. La teneur du plasma et des hématies en lipase est toujours plus basse chez les animaux obaye) qui augmentent de poids (realimentation après jeûne, guérison du scorbut ou reprise après administration prolongée de thyroxine, la synthèse des glycérides étant augmentée dans les deux premiers cas et inhibée dans le dernier). A jeun le pouvoir lipasique du sang diminue. Chez l'animal thyroxiné, il augmente dans les hématies et diminue dans le plasma si la dose de thyroxine est faible (0,3 mg p. j.), mais y augmente si elle est forte (1,3 mg p. j.).

Décarboxylation enzymatique d'acides aminés; VIRTANEN A. L., LAINE T. et RINTALA P. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 53-58). — Les bactéries des légumineuses décarboxylent les ac. *l*(—) aspartique et *l*(+)glutamique en présence de toluène, tandis qu'elles ne présentent pas la même action sur les autres acides α-aminés; elles contiennent donc une carboxylase spécifique des premiers. *B. coli* renferme une lysinecarboxylase spécifique, *Thermobact. helveticum* étant dépourvu des trois enzymes. Ceux-ci sont détruits par la dessiccation des organismes bactériens.

Sur la catepsine du suc gastrique; FREUDENBERG E. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 385-391). — L'estomac secrète en abondance de la catepsine (60 à 80 0/0 des quantités de pepsine) dont l'optimum thermique est 60°; SH_2 et CNH sont activateurs à $t < 60°$; à 60° CNH est inhibiteur. La précipitation par le cholestérol entraîne une partie de la pepsine, mais pas de catepsine et divers corps organiques (alcools, formol) ou minéraux (sels de Cu, Ag, Hg, Fe, Mn) inhibent inégalement les deux enzymes, dont l'individualité ne peut être mise en doute. La catepsine n'attaque que les protéides non dénaturés.

Sur l'équilibre du système des aconitases (contribution à l'étude des hydratases et des fumarases); JACOBSOHN K.P. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 327-343). — La fumaricohydratase n'est pas la seule hydratase; d'autres enzymes de ce type ont été mis en évidence dans des extraits animaux ou végétaux. Celles-ci, les *aconitases* α et β, établissent un équilibre entre les acides isocitrique aconitique (cis) d'une part, aconitique et citrique, d'autre part. Ces enzymes sont des auxiliaires de la desmolyse différents des mutases, l'α produit l'ac. isocitrique, le β l'ac. citrique à partir de l'ac. aconitique (cis). On les trouve surtout dans le foie et le rein chez les animaux et chacune d'elle est spécifique de la formation de l'ac. citrique ou isocitrique. Leur action conduit à un équilibre différent suivant T°, la préparation enzymatique, la présence d'eau lourde, de glycérol, de glycol, de Mg^{++}, de Ca^{++}, de Mn^{++}. Ces hydratases interviennent physiologiquement dans le cycle citrique des hexoses (KREBS) en assurant la transformation de l'ac. citrique en aconitique, puis en isocitrique, lequel par perte de CO_2 et de H_2, se transforme en ac. α-cétoglutarique, substance mère des ac. succinique et iminoglutarique. Elles peuvent jouer un rôle dans l'acidose diabétique.

Sur la teneur en catalase des bactéries lumineuses; VAN SCHOUWENBURG K. L. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 344-352). — Toutes les souches étudiées de bactéries lumineuses ont une activité catalytique voisine de celle des bactéries non lumineuses. La théorie de NAKAMURA (*Acl. phytochim.*, 1939, 11, 159) suivant laquelle la production de luciférine compenserait le défaut de catalase doit donc être rejetée.

Nouvelles recherches sur la nature de l'« Eluat B »; FRANKENTHAL L. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 307-310). — L'éluat B de FODOR et FRANKENTHAL, obtenu par extraction de levure sèche par une sol. de glycocolle hydrolyse la *d. l*-leucylglycyl-glycine, mais non les dipeptides; il renferme une aminopolypeptidase pure, dont l'optimum d'action est à $p_H = 6.5$, inhibée par KCN. Absence dans l'extrait de carboxypolypeptidase et d'acylase.

Sur l'action successive des protéidases sur l'acropeptide D_1 de caséine; LICHTENSTEIN N. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 311-313). — La pepsine et la protéidase pancréatique ouvrent chacune une moitié des liaisons peptidiques séparant les polypeptides fondamentaux (protopeptides) de l'acropeptide, la combinaison des deux actions enzymatiques les hydrolysant toutes. De même la papaïne non activée après action de la protéidase pancréatique, la première pouvant à elle seule dédoubler la plus grande partie des liaisons entre acropeptides.

Sur la peptidase rénale; UTZINO S. et NAKAYAMA M. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 280-288). — On a pu séparer par inactivation spécifique (chauffage) dans l'extrait de rein de Porc les actions dipeptidasique, hippuricasique, polypeptidasique. Après chauffage 30 min. à 75° seule l'action dipeptidasique demeure. L'adsorption (Kieselguhr, charbon, kaolin) et l'élution dans diverses conditions permettent de séparer l'action de l'extrait sur la peptone, celle sur la benzoyldiglycine, celle sur les tri- et polypeptides, celle sur les dipeptides.

La synthèse de la glycocyamine et de la créatine à partir des acides aminés, de l'urée et de la cyanamide; BEARD H.H. et ESPEHAN J. K. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 241-251). — La synthèse *in vitro* de glycocyamine à partir d'urée et de glycocolle ou de glycocolle et de cyanamide, et celle de créatine à partir de sarcosine et d'urée ou de sarcosine et de cyanamide, en la présence ou en l'absence de NH_3 ont été suivies en fonction du temps, de T et de la concentration des corps réagissants, C, et de la présence d'enzymes. La vitesse des réactions dépend, dans l'ordre d'importance décroissant, de T, de C et du temps. Le tissu musculaire contient un enzyme catalysant la synthèse de la glycocyamine à partir d'urée et de glycocolle et celle de la créatine à partir d'urée et de sarcosine (1 g muscle + 100 mg de chaque corps réagissant en sol. aq. à 37° de 3 à 7 jours). Cet enzyme est absent du foie et du rein. Ces résultats indiquent que le muscle est le lieu de formation de la glycocyamine et de la créatine à partir des acides aminés, la transformation de la créatine en créatinine s'opérant spontanément. La caféine augmente la vitesse de la réaction entre le glycocolle et l'urée en présence de muscle, mais non de rein, probablement par un processus de méthylation et NH_3 exerce une action très favorable sur toutes les synthèses étudiées. De la glycocyamine et de la créatine ont été isolées dans les produits de la réaction entre la cyanamide et le glycocolle, la cyanamide et la sarcosine évaporées de leurs sol. à 80° (86 0/0 des quantités théoriques de créatine dans le dernier cas). L'injection au Rat de glycocyamine, glycocyamidine, provoque une forte augmentation de la créatine musculaire. Le rein et le foie ne catalysent la formation de créatine qu'à partir de sarcosine et d'urée, tandis que le muscle catalyse toutes les réactions étudiées créatinogènes *in vitro*, la principale de celles-ci comme source physiologique de la créatine étant probablement celle entre l'urée et la sarcosine.

L'action isolée de la protéidase de levure sur la gélatine et sur les acropeptides de caséine; FODOR A. et FINKELSTEIN M. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 219-224). — Description d'une méthode de préparation d'une protéidase de levure hydrolysant la gélatine et les acropeptides de caséine, à l'exclusion des polypeptides à $p_H = 5.0$-5,3. La protéidase est précipitée par l'acétone à l'état inactif et réactivée par addition du filtrat d'où l'acétone a été chassée; les

auteurs pensent que cette activation est due à une fixation du système enzymatique sur un nouveau transporteur. L'action de cette protéidase sur le D_4-acropeptide de caséine est quantitativement la même que celle de la pepsine ou de la protéidase pancréatique, mais on ne peut affirmer qu'elle porte sur les mêmes liaisons.

Sur la dégradation anaérobie de la cystéine et de la cystine par *Propionibacterium pentosaccum* ; Desnuelle P., Wookey E. et Fromageot C. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 225-240). — Le dégagement de SH_2 à partir de cystéine et de cystine par *Prop. penlos.* est le résultat de réactions autres que celles aboutissant au même résultat chez *B. coli*. En ce qui concerne la cystéine, le dégagement de SH_2 augmente en présence de glucose, d'ac. lactique, de glycérol; il est inhibé par l'ac. pyruvique et l'alanine et s'arrête lorsque 56 0/0 de la cystéine initialement présente a disparu. Identité de résultats avec la *d* et la *l*-cystéine. La production de NH_3 dans le milieu n'est pas parallèle à celle de SH_2; elle dépend de la nature des métabolites présents et n'a pas lieu en milieu glucosé. La désulfuration de la *l*-cystine exige la présence d'un donateur d'H_2 (glucose ou glycérol); elle présente une période d'induction et évolue jusqu'à épuisement du milieu en *l*-cystine. La *d*-cystine n'est pas désulfurée, mais cette spécificité optique est moins étroite dans le mélange *dl* et, moins encore, dans celui de la mésocystine.

Sur la dégradation anaérobie de la cystéine par la désulfurase du foie; Fromageot C., Wookey E. et Chaix P. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 198-214). — Il existe dans le foie (Chien, Rat) un enzyme dont l'action se manifeste par le dégagement de SH_2 à partir de la cystéine, en anaérobiose, sans production parallèle de NH_3. Cet enzyme, la désulfurase, diffère profondément de la cystéinase de *B. coli*; il peut être extrait par macération aqueuse. T° optima = 45°-50°; p_H optimum = 7,2. Il est rigoureusement spécifique vis-à-vis de la cystéine et n'a pas d'action sur le glutathion et plus actif sur la *l*- que sur la *d*-, probablement suivant la réaction : 3 HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH $\rightleftarrows$ RS-SR + H_2S + CH_3-CH(NH_2)-COOH. Cette dernière semble aboutir à un équilibre correspondant à la décomposition de 60 0/0 environ de la cystéine (à conc. init. de 0,007 N). Le foie est le seul organe contenant de la désulfurase.

Quelques questions biochimiques posées par la synthèse des protéides; Rondoni P. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 380-386).— Discussion générale sur les rapports entre la synthèse des protéides et la respiration dans les cellules.

Sur l'existence de *d*-peptidases dans le sérum d'hommes et d'animaux cancéreux; Willstaedt H. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 265-269). — Les données positives de Waldschmidt-Leitz et Mayer sur l'existence d'une *d*-peptidase active sur divers peptides dans le sérum des cancéreux n'ont pas pu être retrouvées systématiquement.

Les enzymes des cétacés. I. Enzymes protéolytiques du foie et du rein de *Adlaenoptera borealis Less.*; Utzino S. et Matsuo M. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 270-277). — **II. Sur l'arginase de la Baleine** (*Ibid.*, 278-283). — Le foie et le rein d'*A. borealis* renferment une catepsine de *pH* optimum = 5,5, activable par la cystéine et une polypeptidase dont les caractères n'ont pu être précisés. On rencontre dans le foie une arginase très active en présence de SO_4Mn (0,0025 M) au p_H optimum = 9,5. Elle s'inhibe rapidement à p_H = 2.0-4,0, mais est réactivée par addition de SO_4Mn quand l'action de l'acidité ne dépasse pas 24 h. De même l'inhibition provoquée par action du suc pancréatique de Porc.

Sur l'hydrolyse des acylpeptides; Nishihira M. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 356-363). — Isolement du rein de Porc d'une dipeptitopeptidase hydrolysant la triglycine, la benzoyltriglycine, la d'glycine, la tétraglycine et la benzoyltetraglycine, mais non la diglycine, la benzoyldiglycine ou -glycine et le caséinogène. Cet enzyme hydrolyse les benzoylpeptides en donnant naissance à un dipeptide et à un reste benzoyle (benzoylglycocolle et benzoylglycylglycine à partir des benzoyltri- et tetraglycine). Il donne naissance à 2 mol. de glycylglycine à partir de la tétraglycine, à du glycocolle et à de la glycylglycine à partir de la tétraglycine. Il n'a pu être précisé s'il est constitué par un seul enzyme ou par un mélange de deux actifs l'un sur les acylpeptides, l'autre sur les peptides.

Sur la dissociation de la carboxylase; Westenbrink H. G. K., Willebrands A. F. et Kamminga C. E. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 228-235). — La carboxylase naturelle de la levure est constituée par un protéide auquel le groupe prosthétique (aneurinepyrophosphate) est fortement fixé. L'union entre ces deux corps se ferait par deux groupes de liaisons : une liaison saline entre NH_2 protéique et le gr. pyrophosphorique et une autre non dissociable, peut-être peptidique, entre NH_2 de l'aneurine et COOH protéique, cette dernière liaison ne se reconstituant pas *in vitro*. L'aneurinepyrophosphate ajoutée à l'apocarboxylase ne se combine à son support protéique que par le groupe pyrophosphorique. L'aneurinepyrophosphate libre est beaucoup plus facilement hydrolysé par la phosphatase qu'après combinaison à son support protéique.

Recherches sur la carboxylase; Melnick J. L. et Stern K. G. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 129-151). — La carboxylase de levure est plus stable en présence de $SO_4CNH_4)_2$ qu'en milieu aqueux pur ou phosphaté. Après des essais de purification par diverses techniques, la séparation par ultracentrifugation des protéides de la levure a été retenue. Des traces de Cu inactivent la carboxylase, particulièrement dans des solutions purifiées, p_H de l'enzyme = 5,1; optimum de stabilité et d'action à p_H = 6,1. P.M. (ultracentrifugation) = 141.000, celui de la zymase étant 282.000. L'analyse d'extraits de levure sèche par la méthode de Tœpler à l'ultracentrifugeuse indique la présence de deux groupes de constituants protéiques, dont les P.M. respectifs sont de 2.000.000 et 70.000. Les mêmes extraits ont été étudiés en ce qui concerne l'electrophorèse de leurs protéides (Tiselius). L'activité carboxylasique migre avec un groupe de protéines intermédiaire aux plus négatives et aux moins mobiles à p_H = 7,2 et à 6°, soit environ de -4×10^{-5} cm^2 $sec.^{-1}$ $volt^{-1}$. L'ac. phosphopyruvique ne semble pas être un intermédiaire de la décarboxylation de l'ac. pyruvique par la carboxylase. Le comportement de celle-ci dans l'ultracentrifugeuse suggère que la carboxylase appartient au groupe des enzymes dans lesquels une molécule protéique catalyse la réaction de nombreuses molécules de coenzyme et de substrat par un échange rapide de son groupement prosthétique avec celles-ci pendant la catalyse.

Etude de l'action de la température sur le système de déhydrogénation des aldéhydes et des purines contenus dans le lait; Sizer I. W. et Gould B. S. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 75-79). — Avec tous les substrats étudiés (acétaldéhyde, benzaldéhyde, acroléine, cinnamal, *o*, *p* et *m*-benzaldéhyde, *o* et *p*-hydroxybenzaldéhyde, *p*-methoxybenzaldéhyde, *m*-hydroxybenzaldéhyde, furfural, vanilline, hypoxanthine, xanthine, adénine) la vitesse de la réaction de déhydrogénation augmente exponentiellement en fonction de T, jusqu'à 50°-60° dans le cas du lait, jusqu'à 40° dans le cas des préparations d'enzyme. L'énergie d'activation varie de 13.000 à 18.000 pour les aldéhydes; elle est de 21.000 calories pour les purines. On peut admettre que le même enzyme opère la déhydrogénation de tous les substrats étudiés.

Inhibition de l'oxydation aérobie du succinate par l'eau oxygénée; Massart L. Vandendriessche L. et Dufait R. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 204-210). — L'oxydation aérobie du succinate par une préparation extraite du pectoral de pigeon est inhibée totalement par H_2O_2. Il ne se forme pas de H_2O_2 au cours de l'oxydation aérobie du succinate.

Sur la différence de teneur en déhydrases des divers pois; Dodonowa E. W. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 373-379). — Grandes différences dans la teneur en malicodéhydrase de pois de variétés diverses, sans que les facteurs géographiques interviennent.

Inhibition de la succinodéhydrogénase par le cuivre; Horecker B. L. (*Enzymolog.*, 1939, **7**, 331-332). — L'addition de petites quantités de citrates, oxalates, malonates au système : succinodéhydrogénase-cytochrome C, active celui-ci, tandis que des quantités plus fortes l'inhibent. Il est probable que le premier effet est dû au bloquage d'un inactivateur que l'on suppose être Cu^{++}.

Autoxydation et oxydation fermentaire de l'éséroline; Massart L., Vandendriessche L. et Dufait R. (*Enzymolog.*, 1939, **7**, 339-341). — L'autoxydation de l'éséroline est fonction de l'alcalinité du milieu; elle n'est pas inhibée par CNK. L'éséroline est oxydée par l'indophénoloxydase, cette réaction étant inhibée par CNK.

Sur l'oxydation biologique du formiate de méthyle; Ciarafini E. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 187-192). — Le formiate de méthyle augmente considérablement la consommation d'O_2 de coupe de divers tissus, tandis que le H.COONa est dépourvu de cette action. Le radical formique est en partie oxydé par le foie et non par le rein; CH_4 demeure intact. Q.R. = 0,5.

Recherches sur l'oxydase de l'acide ascorbique; Ramasarma G. B., Datta N. C. et Doctor N. S. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 108-112). — Cu paraît être un constituant de l'oxydase ascorbique des sucs végétaux (concombre), mais tout Cu présent dans ceux-ci ne participe pas à cette réaction. Divers protéidates de Cu étudiés présentent une activité oxydasique, toutefois beaucoup moindre que celle de l'enzyme par unité de poids de métal. Le degré d'activité de Cu dans l'oxydase ne peut être expliqué que par l'existence dans celle-ci d'un groupement spécifique (protéide) en faisant partie.

La répartition et l'importance de l'anhydrase carbonique; van Goor H. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 113-128). — L'anhy-

drase carbonique existe dans les hématies de tous les homéothermes étudiés jusqu'ici (Mammifères, Oiseaux) et son addition aux tissus de ces animaux *in vitro* provoque la mise en liberté de quantités importantes de CO_2. Cet enzyme existe dans le pancréas des animaux supérieurs homéothermes ou poikilothermes et on ne le rencontre chez les animaux inférieurs que dans les organes remplaçant fonctionnellement le pancréas (glandes intestinales, appendices pyloriques). Chez les Mollusques, le sang ne renferme pas d'anhydrase carbonique, mais on en trouve dans les organes de l'hématose d'*Octopus*, *Sepia*, *Loligo*, animaux doués d'une grande activité musculaire.

Sur la décomposition de l'anhydride de *l*-histidine par la pepsine; Tazawa Y. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 321-324). — L'anhydride de *l*-histidine est dédoublé par la pepsine à $pH = 1,8$, la trypsine étant inactive sur cette dicétopipérazine. Les cyclopeptides basiques seraient hydrolysables par la pepsine, alors que tel n'est pas le cas pour les cyclopeptides neutres ou acides.

La formation de l'urée par les bactéries (Métabolisme de Corghebacterium ureafaciens); Krebs H. A. et Eggleston L. V. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 310-320). — L'organisme étudié transforme quantitativement en urée N de créatinine et de l'ac. urique, l'uréogenèse ne portant que sur une partie de N des acides aminés, de l'arginine, de la citralline. Ce processus n'a lieu que si la bactérie a été cultivée sur certains milieux; il serait le résultat d'une adaptation. Les ac. aminés de la série *l* sont seuls oxydés.

Sur le comportement enzymatique des dicétopipérazines (Essais de synthèse d'une dicétopipérazine liée à un aminoacide); Gawrilow N. I. et Lermann H. N. (*Enzymolog.*, 1941, 9, 284-288). — Réfutation des travaux d'Abderhalden sur le dédoublement enzymatique des cyclopeptides à chaîne latérale dérivés de la dicétopipérazine, fondée sur le fait que la réaction considérée par Abderhalden comme donnant naissance à des esters méthyliques de dérivés dicétopiperaziniques de tripeptides produit des dicétopipérazines libres et non liées à des acides aminés en chaîne latérale.

La fumarase cristallisée; Laki E. et Laki K. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 139-140). — Extraction d'une fumarase cristallisée du cœur de Bœuf par adsorption sur un gel de $(PO_4)_2Ca_3$, élution à $pH = 7,3$ et précipitations fractionnées par $SO_4(NH_4)_2$. Rendement à partir de 6,5 k de muscle = 0,53 g d'une fumarase crist., renfermant un protéide et dont la recristallisation ne modifie pas l'activité. — **Inactivation et réactivation de la fumarase;** Laki K. (*Enzymolog.*, 1940, 8, 141). — CH_3I–COOH inactive la fumarase cristallisée, mais celle-ci ne renferme pas de groupement SH dont l'oxydation pourrait expliquer simplement l'action du réactif. Aucune modification de l'activité enzymatique par addition au milieu de glutathion ou de cystéine.

L'oxydation biologique des lécithines; Annau E. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 150-154). — Des coupes de foie de Lapin oxydent *in vitro* les lécithines dont l'indice d'iode augmente au cours de la réaction. On a isolé du foie de Veau un enzyme et un activateur qui déhydrogènent les lécithines en présence de bleu de méthylène comme accepteur d'H_2.

Sur la réoxydation du flavoprotéide (diaphorase); Bruno Straub F. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 148-149). — Les déhydrogénations des ac. succinique et malique sont indépendantes; le muscle cardiaque broyé opère les deux, mais seulement la dernière s'il a été maintenu 1 heure à $pH = 9$, puis neutralisé. L'oxydation de l'ac. malique comportant la réduction d'un flacoprotéide, il y a lieu d'admettre que le flavoprotéide réduit ne réagit pas avec la succinodéhydrogénase mais directement avec le système oxydant. La chaîne d'oxydation des ac. lactique, malique, triosephosphorique par O_2 est : déhydrogénase —— cozymase —— × —— cytochrome C —— cytochromeoxydase.

Sur la cinétique de la déhydrogénase lactique; Bruno Straub F. (*Enzymolog.*, 1940, 9, 143-147). — Si une petite quantité constante de cozymase est présente en même temps que du flavoprotéide à concentration élevée, l'augmentation de la concentration de déhydrogénase provoque une augmentation, puis une chute de la vitesse de la réaction. Il y aurait formation de composés dissociables déhydrogénase-cozymase et déhydrogénase-cozymase réduite.

La nature de la tyrosinase animale et végétale. L'oxydation des mono- et diphénols en fonction de la température; Gould B. S. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 292-296). — Étude de l'oxydation de divers mono- et diphénols en fonction de T° par des préparations de tyrosinase de pomme de terre, de champignon, de ver de farine. La consommation d'O_2 de la réaction croît exponentiellement avec T°, jusqu'à 30°, où l'enzyme commence à s'inactiver. L'énergie d'activation est de 2700 cal, p. mol. gr. de *p*-crésol ou de pyrocatéchol. Aucune différence à ces divers égards quelle que soit l'origine des préparations; il existe donc probablement une même tyrosinase dans les unes et les autres.

Sur l'action du bleu de méthylène et de la porphyrexide sur les apodéhydrases Cedrangolo F. et Adler E. (*Enzymolog.*, 1939, 7, 297-304). — L'apodéhydrase du triosephosphate (du muscle) est inactivée par addition de bleu de méthylène et, plus encore, de porphyrexide, ce dernier corps exerçant une action de même sens, mais moindre, les apodéhydrases de l'alcool (levure) et des α-glycérophosphates (muscle), moindre encore sur la lacticoapodéhydrase et nulle sur la malicoapodéhydrase. Ces faits traduisent probablement l'existence de groupements -SH indispensables à l'activité enzymatique dans certaines apodéhydrases.

Formation des amines dans l'intestin; Holtz P., Credner K. et Reinhold A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 688-692). — Les extraits phosphatiques de l'intestin grêle de Cobaye provoquent la décarboxylation de la *l*-dihydroxyphénylalanine en hydroxytyramine. On peut obtenir la même transformation au moyen d'extraits d'intestin de fœtus. La formation des amines n'est donc pas l'œuvre de l'activité de la flore intestinale, mais bien la propriété de la paroi de l'intestin (due à la dopa-décarboxylase). Les extraits phosphatés de l'intestin grêle du Cobaye décarboxylent l'histidine en histamine. La dopa-décarboxylase et l'histidine-décarboxylase ne se trouvent que dans l'intestin grêle et uniquement chez le Cobaye. On ne les rencontre pas chez aucune des espèces suivantes : Lapin, Chat, Chien, Bœuf, Dromadaire, Chèvre, Rat, Souris.

La disparition de l'azote de Van Slyke dans les extraits de foie privés de cellules. III; Agren G. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1940, 23, 173-177). — La disparition de l'azote aminé observée par la méthode de van Slyke dans certains extraits de foie incubés à 40° est due à une réaction entre les groupements NH_2 et le sucre. Cette réaction est accélérée par les phosphates. Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'étudier la nature des produits formés pendant l'incubation. Dans les composés formés, N présente les propriétés basiques des groupements NH_2 libres et il ne se forme pas de liaisons peptidiques. (Anglais.)

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

Sur une opposition régulière entre l'acidité de la salive et celle du suc gastrique; Reindel W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 390-392). — Dans 78 0/0 des cas étudiés le p_H de la salive des sujets à acidité gastrique normale se trouve entre 6,9 et 7,1. Chez les hypoacides il est au-dessous de 6,9 et chez les hyperacides au-dessus de 7,1.

Essais chez le Lapin sur l'influence des injections uniques de caféine et de chlorure sur les quantités d'urine et de chlore urinaire éliminées; Vollmer H. et Grunig H. (*Arch. exp. Palh. Pharm.*, 1939, 193, 539-546). — L'injection sous-cutanée d'une dose faible et unique d'eau distillée ne modifie pas Cl urinaire. Les quantités importantes d'eau augmentent l'élimination de Cl par l'urine. L'injection sous-cutanée de caféine, dont la dose peut varier dans une limite assez étendue, amène une polyurie observable le premier jour seulement. Pour une dose de 30 mg/kg on constate une forte augmentation du Cl urinaire 4-5 jours après l'injection. Pour les doses plus faibles ou plus fortes, aucune action analogue ne se produit.

Études expérimentales sur les quantités de thallium éliminées par les diverses humeurs; Frey J. et Schlechter M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 530-548). — Étude de la répartition du Tl dans le sang, le suc gastrique, le sang porte, la bile vésiculaire, l'intestin grêle et le gros intestin, le fécès, l'urine, le lait, le placenta et le fœtus, après injection sous-cutanée d'acétate de Tl chez le Lapin. L'organe principal de l'élimination est le rein.

L'action de l'injection sous-cutanée d'eau distillée chez le Rat sur l'élimination de l'urine et des sels minéraux; Vollmer H. et Irmer A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 474-482). — L'injection sous-cutanée de faibles quantités d'eau distillée (0,1-0,5 0/0 du poids de corps) ne modifie pas la quantité d'urine éliminée le premier jour, mais on note une augmentation nette le lendemain et le surlendemain. Avec des quantités plus importantes d'eau distillée, on arrive à l'augmentation de la diurèse dès le premier jour. Cl urinaire diminue constamment le premier jour, mais il augmente les jours suivants. L'élimination de Na augmente également au début, mais reste invariable par la suite. Celle de K ne change pas le jour du traitement et augmente nettement les jours suivants.

Dosage du fer dans le liquide céphalorachidien; Vonkennel J. et Tilling Th.

(*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 177-180). — La teneur moyenne du liquide cephalorachidien en Fe à l'état normal est de 32 γ 0/0.

Sur la régulation de la calcémie chez les nouveau-nés; Schwartzer K. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 107). — L'administration de l'hormone parathyroïdienne aux Rats femelles gravides provoque une hypercalcémie chez la mère, comme chez le fœtus. Cette hypercalcémie provoquée chez le fœtus amène, dans les premiers jours de vie après la naissance, une forte hypocalcémie (6-7 mg 0/0, au lieu de 8 mg 0/0).

Études sur la teneur en nitrites de la salive, du suc gastrique et de l'urine; Varady J. et Szanto G. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 200-203). — La salive contient normalement des nitrites dont la quantité augmente de 3 à 5 fois au cours des inflammations et des tumeurs. Chez les hypertendus, la salive ne contient pas de nitrites. Le suc gastrique exempt de salive ne contient pas de nitrites. De même dans l'urine, les nitrites ne se rencontrent qu'au cours de maladies graves et surtout dans les cas de tumeurs.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

La teneur du sang en acide lactique et la température extérieure; Truka-Tuzson J. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 151). — L'auteur constate que la teneur du sang en acide lactique varie parallèlement à la température extérieure.

Le seuil rénal et sa modification par la vitamine C; Stoger R. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 171-174). — Le seuil rénal, c'est-à-dire la quantité de sucre sanguin, au-dessus de laquelle le rein commence à éliminer cette substance sans qu'il y ait du diabète, est supérieur à 200 mg 0/0. L'acide ascorbique peut augmenter devantage ce seuil.

Le rythme saisonnier du métabolisme glucidique et l'influence de ce rythme sur les hyperglycémies post-opératoires chez les homéothermes; Chrometzka F. et Beutmann G. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 196-200). — D'après les auteurs un rythme saisonnier pour le métabolisme glucidique n'appartient pas spécialement aux animaux hibernants mais il constitue une propriété générale de tous les homéothermes, l'homme compris. L'apparition si inconstante de l'hyperglycémie post-opératoire chez le Lapin est due à ce rythme saisonnier.

Action de l'acide mono-iodacétique sur la glycémie et la lacticémie du Chien; Rex-Kiss B. et Zsadon B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 615-618). — L'injection intraveineuse d'acide mono-iodacétique chez le Chien diminue fortement la glycémie et la lacticémie.

Nouvelles études sur l'influence des hormones sexuelles sur la teneur du cœur et des muscles squelettiques en glycogène, phosphagène et adenylphosphate; Schumann H. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 364-366). — Chez le Lapin mâle normal l'administration de propionate de testostérone produit une augmentation moyenne de 506 à 719 mg 0/0 du glycogène musculaire. Après la castration cette valeur tombe de 52 0/0 au-dessous de la normale. La teneur en phosphagène du muscle cardiaque ne change pas. Le traitement prolongé des animaux castrés par l'hormone testiculaire ramène la teneur du muscle squelettique en glycogène à sa valeur normale.

Influence de l'aneurine et de l'insuline sur la teneur du sang en glucose et en acide pyruvique; Nylin G., v. Euler H. et Hogberg B. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 433-436). — L'injection intramusculaire d'insuline et d'aneurine provoque une diminution de 300 0/0 de la teneur du sang de l'Homme et du Rat normaux en acide pyruvique et en d'autres acides cétoniques. Dans le cas de l'aneurine, cette action doit être attribuée à l'augmentation de la co-carboxylase, tandis que dans celui de l'insuline, l'action est due à l'augmentation des oxydations tissulaires sous l'influence de cette hormone. L'injection de l'adrénaline augmente l'acide pyruvique du sang, tandis que les sels de Mn et de Zn le diminuent.

Recherches sur l'acide ascorbique. II. La relation entre la glycolyse, l'acide ascorbique et le glutathion dans le sang défibriné du lapin normal; Fujimura K. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 92-93). — Dans le sang défibriné du Lapin normal, la glycolyse est complète en 4 heures environ. La glycolyse du sang défibriné du Lapin normal additionné de l'oxydase de l'acide ascorbique est moins rapide que la glycolyse du même sang défibriné sans oxydase et la teneur en acide ascorbique réduit de ces deux sangs est à peu près la même. Si le sang défibriné renferme de l'acide ascorbique réduit, la glycolyse est plus rapide que dans le même sang défibriné seul et cette accélération est proportionnelle à la quantité d'acide ascorbique ajoutée. Dans la glycolyse du sang défibriné du Lapin normal, l'acide ascorbique réduit joue un rôle important dans le système oxydo-réducteur et le glutathion réduit protège l'acide ascorbique réduit contre l'oxydation. (Anglais.)

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Élimination urinaire de l'histidine; Neuweiler W. et Grimm W. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 155-157). — La présence de l'histidine dans l'urine est presque constante chez les femmes enceintes. Chez les femmes non gravides, l'histidinurie peut être constatée dans 15 0/0 des cas. L'administration de la vitamine C ne peut pas amener la diminution de l'élimination urinaire de l'histidine.

Changements de l'albumine sérique chez des chiens hypoprotéidémiques, après administration de méthionine ou de phénylalanine; Kemmerer K. et Heil G. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 122-124). — Chez des chiens soumis à un régime pauvre en protéides, l'administration de méthionine (1 g par jour), fait remonter le taux de l'albumine sérique. La phénylalanine est sans effet.

Recherches sur le régime avec saccharose; Sakurai Y. et Omori S. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 81-82). — Les Rats ont besoin de plus de vitamine B_1 lorsqu'ils reçoivent un régime renfermant du saccharose ou du glucose que lorsque le régime renferme de l'amidon purifié ou de la dextrine. Les Rats recevant un régime renfermant un pourcentage élevé de graisse, sans glucides, présentent des syndromes d'acrodynie en l'absence de vitamine B_6. On observe le même fait chez les Rats recevant un régime avec saccharose et privé de graisse à l'exception d'acide linolique. Dans les 2 cas, l'acrodynie a été guérie par l'addition de chlorhydrate de vitamine B_6 cristallisé, à la dose de 15 γ par jour. Le riz poli, soigneusement lavé à l'eau et séché, contient une petite quantité de vitamine B_6 puisque les Rats recevant le régime déficient en vitamine B_6 et dans lequel le glucide est remplacé par du riz poli ne présentent pas de symptôme d'acrodynie. (Anglais.)

Micromélie chez la poule adulte causée par une déficience en Mn durant le développement embryonnaire; Caskey C. et Norris L. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 332-335). — La haute teneur en Mn du régime ne peut empêcher le développement de la micromélie chez des poulets provenant d'œufs pondus par des poules privées elles-mêmes de Mn, comme on l'avait déjà observé (*J. of Nutrition*, 1939, **17**, 407). Le raccourcissement du tibia est un des symptômes les plus significatifs.

Valeur curative comparée de divers acides gras non saturés sur la déficience en matières grasses; Burr G., Brown J., Kass J. et Lundœrg W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 242-244). — Il ne semble pas que les acides linoléique, linolénique, arachidonique et ceux du foie de morue soient absolument équivalents dans leurs effets sur la croissance du rat et sur la guérison de la dermatite en association avec la vitamine B_6.

Le rôle du bore dans le régime du Rat; Keiles E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 199-202). — Pas de retard dans la croissance du rat soumis à un régime pauvre en bore (env. 0,16 mg par kg).

Relation entre l'acide pantothénique et la dermatite du Rat; Richardson L. et Hogan A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 583-585). — Etude des effets combinés de la vitamine B_6 et de l'acide panthoténique sur la guérison de la dermatite du Rat: parfois l'acide panthoténique agit seul.

Sur l'accumulation de la vitamine A au cours de la fièvre; Thiele W. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 325-328). — L'hyperthermie expérimentale provoquée chez le Cobaye par injection de pyrifer diminue le pouvoir d'accumulation du foie de vitamine A.

Système nerveux sympathique et métabolisme de la vitamine A; Thiele W. et Guzinski P. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 345-347). — L'excitation du sympathique par l'adrénaline augmente la teneur du sérum en vitamine A aux dépens de celles du foie et des autres organes.

Vitamine A et grossesse; Dietel H. et Siegert P. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 78-82). — Le besoin quotidien en vitamine A d'un sujet sain et normal n'a pas encore été établi d'une manière certaine. Cette quantité serait, d'après Wagner, de 2.000 à 2.500 unités intern. Pour le carotène, il faut une quantité double, soit 5.000 u. Les auteurs ont soumis à une étude comparative la teneur en vitamine A et en carotène du sang des femmes enceintes et non enceintes ainsi que celle du sang du cordon et ils arrivent à cette conclusion que dans les conditions actuelles de l'alimentation en Allemagne, il n'y a pas de danger d'avitaminose A pendant la grossesse.

Administration parentérale de carotène et métabolisme de la vitamine A. Une méthode d'examen du fonctionnement hépatique au moyen du carotène; Hogler F. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 25-30). — Chez le sujet normal sous l'influence de l'administration parentérale de carotène, la teneur de la vitamine A du sérum augmente régulièrement jusqu'à une valeur moyenne de 35,7 u. Lovibond. Une fois la valeur maxima, d'ailleurs variable suivant l'individu, atteinte, c'est-à-dire après la saturation de l'organisme en vitamine A, l'injection de carotène ne produit plus d'effet. Par contre, la carotinémie ne subit dans ce

traitement que de très légères variations, bien irrégulières et sans rapport avec la teneur du début du sang. L'augmentation de la vitamine A dans le sang sous l'influence de l'injection de carotène montre, par conséquent, que le foie a la propriété de transformer ce carotène en la vitamine antixérophtalmique. Évidemment lorsque l'organe est malade, cette transformation n'a plus lieu. D'ailleurs la présence dans le sang d'un taux élevé de carotène à côté d'une faible teneur en vitamine A est un indice de l'insuffisance hépatique.

Teneur en lactoflavine des carcinomes et l'excrétion de la lactoflavine chez les cancéreux; LEEMANN H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 60-62). — Les tissus cancéreux sont plus riches en lactoflavine que les tissus normaux. Les tumeurs ont donc un besoin plus grand en vitamine B_2, ce qui détermine la migration de cette substance des autres organes vers le tissu cancéreux. L'élimination de la lactoflavine diminue également dans la même proportion.

Traitement avec succès par la vitamine B_1 d'une néphrose lipoïdique infantile; GELDRICH J. (*Deut. Med. Woch.*, 1940, **66**, 1303).

L'avitaminose riboflavinique et le syndrome de Plummer-Vinson; MEYER A. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 39-41). — E. Meulengracht et J. Bichel (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 831, 913) avaient fait un rapprochement entre la cheilose, décrite par certains auteurs comme avitaminose B_2 et le syndrome de Plummer-Vinson. Meyer fait remarquer que la cheilose ne se rencontre pas d'une façon régulière dans le syndrome de Plummer-Vinson, qui peut être dû à une insuffisance polyvitaminique ou à un trouble général de la nutrition. Il est d'ailleurs peu probable, d'après l'auteur, que la cheilose soit une avitaminose B_2.

Echec de la privation maternelle de vitamine A dans la production des anomalies congénitales chez les jeunes rats; CANNON M. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 129-132). — Avec la diminution du degré de carence on observe un refus du mâle, puis un empêchement de la conception, des résorptions du fœtus et enfin un allongement du temps de gestation. En aucun cas, les petits vivants ne manifestent de troubles.

Dosages de riboflavine dans le foie normal et les tumeurs du foie; KAHLER H. et DAVIS E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 604-606). — Les teneurs s'abaissent de 50 0/0 environ dans des cas de carcinomes : de 106 à 60 γ p. g. de substance sèche. Cela paraît bien se rattacher à l'augmentation d'acide pyruvique déjà signalée dans les sarcomes.

Un test proposé pour mesurer la saturation en vitamine B_1 chez les humains; POLLACK H., DOLYER H., ELLENBERG M. et COHEN S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 98-100). — Dosage dans l'urine de la quantité de vitamine B_1 et de son constituant pyrimidique (par la méthode fermentaire) pendant les 4 heures qui suivent une injection de 1 mg. Sur 349 sujets, la moyenne s'établit à 180 γ. Aucune différence significative n'a été observée sur un groupe de 132 diabétiques.

Persistance d'une anémie hypochrome chez le Chien recevant la vitamine B_1 : Influence des « facteurs du filtrat »; BORSON H. J. et METTIER S. R. (*Proceed Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **43**, 429-432). — La vitamine B_1 synthétique ou naturelle n'a pas d'effet sur le taux en hématies du chien carencé. L'addition du filtrat de foie est nécessaire à la disparition de l'anémie.

Action et toxicité du chlorhydrate de vitamine B_1; WEIGAND C., ECKLER C. et CHENK (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 147-151). — On confirme d'abord son activité à la dose de 40 à 60 γ (pour 14 jours) chez le rat carencé (acrodynie et arrêt de la croissance). On détermine ensuite sa toxicité chez la souris et le rat en injection intraveineuse. On signale enfin une action de contraction sur l'utérus isolé du cobaye.

Recherches sur le complexe vitaminique B_1. VII. Le facteur de croissance du rat dans le filtrat de foie avec une preuve de sa nature multiple; TANGE U. et SASAKI H. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 151-157). — Des méthodes sont décrites pour la concentration du facteur complexe de croissance du Rat, provenant des filtrats de foie. Ce complexe n'est pas adsorbé par l'argile acide, mais il est adsorbé par une forte quantité de charbon. L'élution des substances actives se fait avec C_2H_5OH à 90 0/0 renfermant 0,1 0/0 de pyridine. Le facteur de croissance n'est précipité ni par l'acide phosphotungstique ni par l'acétate mercurique. Il n'est pas inactivé par acétylation. L'extraction par l'éther acide a permis de séparer deux fractions : dans l'extrait éthéré un facteur qui est probablement l'acide pantothénique et dans le résidu le facteur W de Frost et Elvehjem. La croissance des Rats est plus rapide quand on leur donne ces deux fractions réunies.

(Anglais.)

Essais avec l'adermine (vitamine B_6). I. Traitement de l'anémie provoquée par la saignée chez le Lapin; DOLLKEN H. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 220-222).

Essais de saturation par la vitamine B_1; MOLNAR S. et HORANYI M. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 204-206). — Le degré d'une avitaminose B_1 peut être mesuré en déterminant l'augmentation de l'aneurine dans le sang après injection intraveineuse de 1000 γ de vitamine B_1.

La présence de l'aneurine dans le liquide cérébrospinal; SAKER G. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 99-102). — A l'aide du test au *Phycomyces*, l'auteur démontre la présence de l'aneurine dans le liquide céphalorachidien. Les recherches précédentes, faites au moyen de la réaction du thiochrome indiquaient l'absence de cette vitamine dans le liquide cérébrospinal. La contradiction provient du fait que la réaction du thiochrome n'atteint que l'aneurine libre, tandis que le Phycomycète peut s'attaquer aussi aux produits de transformation physiologique de celle-ci. La teneur du liquide cérébrospinal en aneurine varie considérablement et n'a aucun rapport avec la quantité de cette vitamine dans le sang.

Sur le mode d'action de l'acide ascorbique; HOLTZ P. et KŒCH W. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 169-174). — Revue.

Sur la forme de la vitamine C fixée aux protides; HOLTZ P. et WALTER H. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 136). — L'acide ascorbique se trouve dans les cellules en partie sous forme de combinaison protidique, forme beaucoup plus résistante à l'oxydation que la vitamine C libre. Il semble qu'il s'agit là d'une forme de réserve.

Excrétion urinaire d'acide ascorbique chez le Rat sous l'influence de l'ingestion de divers glucides; FREDERICK C., GUERRANT N., DUTCHER R. et KNIGHT C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 203-207). — Les conclusions ne sont pas nettes, en raison de l'importance des variations individuelles.

Besoins en vitamine C du cobaye; ECKER E. et PILLEMER L. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 262-263). — Il faut au cobaye 10 à 20 mg d'acide ascorbique par jour pour maintenir une concentration de 1 mg pour 100 cm³ de vitamine dans son sang (contrôles effectués par la méthode ordinaire à l'indophénol, sans précautions spéciales).

Rôle de la vitamine C dans la maladie d'Addison; JENOVESE J., OSTERBERG A. et RYNEARSON E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 335-339). — Six cas ont été étudiés; tandis que la teneur en vitamine du plasma était sensiblement normale (0,7 à 1,5 mg par 100 cm³), l'excrétion urinaire demeurait faible avant et après surcharge.

Influence des arsenicaux, du Bi et du Fe sur le taux du plasma en acide ascorbique; FARMER C., ABT A. et ARON H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 495-499). — Bi est sans influence, Fe et As produisent une baisse sensible. Le rétablissement du taux normal du plasma (1,0 mg par 100 cm³) par ingestion de fortes doses de vitamine C augmente la tolérance des malades traités par les arsenicaux (néoarsphenamine par exemple). La vitamine C intervient donc certainement comme agent de *détoxication* de ces médicaments.

Le moût de l'églantier comme source naturelle très riche de vitamine C; DIEHL F. et LUHRS W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 545-546). — D'après les dosages, le moût de l'Églantier contient plus de 100 mg de vitamine C par 100 cm³.

Sur le rapport entre l'intensité de l'action des substances pyrifères et la teneur du sang en vitamine C; ZSIRAI K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 38-39). — La température du Cobaye scorbutique est plus basse que celle du Cobaye normal ou saturé par l'acide ascorbique. Tandis qu'un animal normal réagit à une substance pyrétogène par une élévation de sa température de 1°,5 en 3 à 4 heures, l'animal traité par l'acide ascorbique réagit par une élévation de 1°,9; la température du Cobaye scorbutique ne monte pas plus de 0°,5. Chez un animal déjà en état de fièvre, l'injection de l'acide ascorbique amène une nouvelle poussée thermique de 1°.

Études comparatives sur le traitement prophylactique du rachitisme au moyen des vitamines D_2 et D_3; HARTENSTEIN H. J. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 143-144). — La valeur du traitement prophylactique du rachitisme par la vitamine D_2 est supérieure à celle de la vitamine D_3.

Action de l'α-tocophérol (vitamine E) sur le fonctionnement du corps jaune au cours du cycle normal; WINKLER H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 105-108). — La durée du cycle des personnes étudiées par l'auteur variait entre 36 et 27 jours. Le maximum de l'élimination du pregnane-diol a lieu entre le 28e et le 16e jour. Pendant la phase de prolifération il n'y a pas d'élimination de pregnane-diol qui ne fait son apparition dans l'urine qu'après l'éclatement de la follicule. La quantité éliminée au cours de la phase de sécrétion varie entre 2,5 et 5,8 mg. D'après l'auteur, la vitamine E agit dans le

traitement de l'avortement non pas par son action spécifique sur la fonction génitale, mais simplement en stimulant l'activité hormonale du corps jaune, et en augmentant l'élimination urinaire du pregnane-diol. Dans son travail actuel, l'auteur démontre que cette action de l'α-tocophérol se manifeste non seulement sur l'activité de la glande au cours de la grossesse, mais aussi au cours du cycle menstruel normal.

Sur l'action de la vitamine K dans les méno- et métrorhagies; Dietz R. (*Munch. med. Woch.*, 1941, 88, 1009-1011). — L'emploi de la vitamine K par voie intramusculaire et *per os* agit efficacement dans le traitement des hémorragies utérines et menstruelles.

Le trouble de la coagulation du sang dans l'ictère et l'action de la vitamine K; Donhoffer S., Greiner H. et Mesko K. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 41). — L'action de la vitamine K dans l'ictère par rétention n'est pas due uniquement à l'augmentation de la teneur du sang en prothrombine.

Substitution de l'hormone du corps jaune par l'acétate de l'α-tocophérol (vitamine E) dans le test de l'utérus de la Lapine castrée; Stahler F. et Hopp W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 58-60). — L'acétate de l'α-tocophérol synthétique administré chez la Lapine en avitaminose E renforce l'action de l'hormone lutéale. C'est-à-dire que chez l'animal avitaminé l'apparition de la phase secrétoire de la muqueuse utérine nécessite une dose de progestérone plus grande que chez l'animal traité par la vitamine E. L'action du tocophérol se manifeste également dans le métabolisme glycogénique de cet organe. En plus de ce synergisme entre la progestérone et la vitamine E, le présent travail apporte la preuve qu'il est possible de substituer l'acétate de l'α-tocophérol dans le test de Clauberg à l'hormone du corps jaune. Dans ces conditions, 1.235 mg de tocophérol chez la Lapine castrée et traitée au préalable par la folliculine, provoquent la même transformation fonctionnelle de la muqueuse utérine qu'une dose de 0,5 mg de progestérone. Le rapport est 2.500 : 1.

Nouveau traitement de l'eczéma par la vitamine de perméabilité P (citrine Bayer); Schaber E. F. (*Munch. med. Woch.*, 1941, 88, 986-988).

L'addition d'α-tocophérol au régime normal agit-elle sur la lactation? Bennholdt-Thomsen C. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 102-103). — L'addition de l'α-tocophérol au régime alimentaire des nourrices n'augmente ni la richesse du lait en beurre, ni la quantité totale du lait secrété.

Prévention de la dystrophie musculaire nutritive chez les ratons privés de vitamine E par l'*l*-tocophérol et des substances voisines; Evans H. et Emerson Gl. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 636-639). — L'α-tocopherol est actif à la dose de 10 mg (chez la mère), tandis que la 2.2.5.7.8 penta-méthyl-6-hydroxychromane, le phytol, le γ-lactone de Fernholz et la vitamine K, sont inactifs.

Apparition de tremblements et d'incoordination chez les rats adultes carencés en vitamine E; Mackensie C. et J. et Mc Collum E. V. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 95-98). — Après 30 à 40 semaines de régime privé de vitamine E, les rats en croissance sont atteints de paralysie et de tremblement des pattes et de la tête. La vitamine sous forme de concentré stimule la croissance, en arrêtant seulement l'aggravation des symptômes de paralysie sans les faire disparaître, même après 16 à 20 semaines de traitement.

Etudes du métabolisme dans la dermatomyosite, avec une note sur l'effet du germe de blé; Milhorat A. T., Weber F. C. et Toscani V. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 470-473). — Deux malades atteints de dermatomyosite présentaient une diminution du Ca urinaire. De fortes doses de germe de blé (125 g par jour) ont en deux semaines ramené à la normale le rapport $\frac{\text{créatinine}}{\text{créatine}}$ urinaire. En même temps une amélioration marquée était observée.

Prévention de l'œdème généralisé du poulet par l'*l*-d.l-tocophérol; Bird H. et Culton Th. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 543-547). — Description d'un régime à base de lait écrémé, d'amidon et d'huile de foie de morue, qui détermine chez le poulet la mort avec œdème généralisé. Ces accidents sont évités par 100 mg d'α-tocophérol pour 7 à 10 jours de régime.

Effet de la vitamine K sur l'hypoprothrombinémie de l'atteinte expérimentale du foie; Brinkhus K. et Warner E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 609-610). — Chez des chiens intoxiqués par $CHCl_3$ (2 à 6 cm³ par jour) l'atteinte du foie est telle que l'administration de concentré de vitamine K ne peut empêcher la chute de la prothrombine.

Un nouveau type de régime carencé en vitamine K; Susbacher S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 248-250). — Le régime décrit, à base de grains chauffés et de caséine, sans farine de poisson ni levure, est d'effet très rapide : il ne semble pas permettre la synthèse bactérienne de la vitamine K.

Activités de la vitamine K_1 et de la 2-méthyl 1.4-naphtoquinone; Thayer S., Mc Kee R., Binkley S. et Doisy E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 585-587). — Les conditions de comparaison des activités sont précisées (sur le poulet). Les résultats indiquent que la quinone est 2 à 3 fois plus active que la vitamine K_1 pure.

Présence d'un dérivé nicotinique encore inconnu dans l'urine humaine; Najjar V. et Wood R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 44, 386-390). — Le dérivé à fluorescence bleue qui existe normalement dans les extraits butyliques d'urine après alcalinisation (substance parasite des dosages de thiochrome) augmente considérablement après ingestion d'acide nicotinique. Il n'a pu encore être identifié à l'un des 27 dérivés et corps voisins de l'acide nicotinique essayés.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Élimination urinaire du pregnane-diol comme indice de l'état de fonctionnement du corps jaune; Muller H. A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 318-322). — Le pregnane-diol provient de la dégradation de la progestérone. On le trouve dans l'urine au cours du cycle menstruel dans la deuxième moitié de la phase de la lutéinisation, et pendant toute la durée de la grossesse. Pendant la première moitié du cycle menstruel, c'est-à-dire à la phase folliculaire, l'urine ne contient pas de pregnane-diol. Les femmes en état de ménopause n'éliminent pas non plus de ce corps.

Preuve expérimentale de la résorption de la désoxycorticostérone et de son acétate administrés par les voies cutanée et buccale; Hohlweg W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 160-162). — La désoxycorticostérone et son acétate, à la dose de 6 mg par voie sous-cutanée provoquent chez la Lapine jeune traitée par la folliculine la formation de la phase de secrétion de la muqueuse utérine. Par voie cutanée, l'obtention de cette phase exige 10 mg de désoxycorticostérone et 80 de son acétate. *Per os*, les doses nécessaires sont de 100 mg pour la première et davantage pour l'acétate.

Action de l'hormone gonadotrope sur la régénération des testicules du Rat irradiés par les rayons X; v. Wattenwyl H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 148-152). — Le prolan favorise la regénération des testicules de Rat irradiés par les rayons X.

Recherches sur l'hormone du thymus de Bomskov, en particulier dans les états thymo-lymphatiques; Rechenberger J., Guthert H. et Schairer E. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 177-181). — Les auteurs ont préparé à partir du thymus d'enfants thymo-lymphatiques morts subitement l'hormone isolée par Bomskov. L'action de cette hormone sur le glycogène hépatique du Rat et du Cobaye est très inconstante. Il en a été de même de l'hormone isolée du thymus de Veau ainsi que du produit préparé par Bomskov lui-même.

Sur la teneur en hormone de l'ovaire des cétacés; Bomskov Ch., Wiesiollek B. et Dohr W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 392-396). — Les auteurs ont déterminé la teneur en progestérone de l'ovaire de deux espèces de Cétacés. Cette teneur est de 44 u. i. par kg d'organe frais en valeur moyenne. La teneur en folliculine est d'environ 1450 u. i. par kg.

Action curative des préparations thyroïdiennes desséchées sur le goître; Vertan E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 250-252). — Les comprimés de thyroïde, à la dose quotidienne maxima de 3 fois 0,10 g chez l'adulte (la quantité moitié chez l'enfant) amènent la regression du goître.

Action de la thyroxine sur le cœur; Bauer H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 642-660). — Une dose unique, suffisamment forte, de thyroxine est mieux supportée par le cœur que de petites doses répétées de cette même substance. Étude électrocardiographique de l'intoxication du cœur par la thyroxine.

Hormone thyroïdienne et diastase du sang. Études expérimentales; Papayanopulos G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 397-399). — La thyréotoxicose provoquée chez le Cobaye par administration de thyroxine amène l'augmentation du métabolisme tandis que l'amylase sanguine atteint la valeur double du taux normal. L'inanition partielle peut inhiber totalement ou partiellement cette augmentation de l'amylase du sang.

Antithyréoglobuline et antithyroxine; Went S., Piribauer K. et Kesztyus L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 312-324). — L'administration prolongée par voie parentérale de thyréoglobuline diminue fortement la consommation d'O, des Rats blancs et des Cobayes. La sensibilité de ces animaux vis-à-vis de l'injection de thyroxine diminue également. Par contre, ce même traitement amène chez le Lapin l'augmentation du métabolisme. Les auteurs supposent que la thyréoglobuline agit chez les deux premiers rongeurs en tant qu'antigène en

provoquant la formation d'anticorps contre la thyréoglobuline et la thyroxine.

Sur l'antiadrénaline. I. Préparation synthétique d'un antigène adrénalinique. Aminoadrénaline et adrénaline-azoprotéide; WENT S. et KESZTYUS L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 609-614). — Après diazotation de l'aminoadrénaline, on la copule avec des sérums de Cheval ou de Bœuf. A l'aide de ces deux adrénaline-azoprotéides, on immunise les Lapins, et l'on étudie la formation des anticorps au moyen des réactions des précipitines et de la fixation du complément.

Action de l'irradiation ultraviolette sur l'adrénaline et les corps voisins de celle-ci; KONZETT H. et WEIS W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 440-453). — Sous l'action des rayons ultraviolets l'adrénaline perd sa propriété hypertensive. La solution d'adrénaline, au cours de l'irradiation, devient d'abord rouge, puis rouge-jaunâtre et finalement incolore. La destruction de cette amine a lieu également en l'absence d'O_2. L'irradiation ultraviolette du sympathol donne naissance, dans la solution, de 8 à 10 0/0 d'adrénaline, par la formation d'une seconde fonction phénolique sur la molécule du sympathol, transformation pour laquelle la présence d'O_2 est indispensable.

Action inhibitrice de l'adrénaline oxydée; SANDER E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 572-575). — D'après Lissak, en faisant passer pendant plusieurs jours de l'oxygène de l'air dans une solution d'adrénaline, on obtient un produit d'oxydation de celle-ci qui a la propriété d'inhiber le cœur isolé de la Grenouille. L'auteur, tout en confirmant ces résultats, souligne leur caractère inconstant.

Études expérimentales sur la régulation des protides du sang par le système endocrinien. II. Corps thyroïdes et protides sanguins; PODHRADSZKY L. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 134-136). — Tandis que l'hypophysectomie amène la diminution des protides du sang, la thyroïdectomie provoque, au contraire, l'augmentation de ces éléments sanguins.

Sur l'apparition d'une substance inhibitrice de l'hormone des mélanophores au cours du cycle sexuel du Rat femelle blanc; RODEWALD W. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 238-240). — Les modifications observées chez la femme au cours du cycle menstruel et relatives au pouvoir de fixation du sang vis-à-vis de l'hormone des mélanophores ont été constatées également chez le Rat blanc femelle. Au début du cycle, c'est-à-dire pendant le dioestrus et le proœstrus, l'addition de sérum ou de plasma sanguins à l'hormone des mélanophores ne produit aucune modification de celle-ci ou bien cette modification n'est que trop légère. Par contre, pendant l'œstrus, le sang se montre capable d'inactiver l'hormone mélanophorique. Cette propriété se conserve au cours du méta-œstrus, pour disparaître à la fin de cette période. La substance qui inactive l'hormone peut être retirée du sang par extraction au moyen d'une solution acétonique à 50 0/0. Après traitement par l'hormone folliculaire, le sang des animaux des deux sexes montre la propriété d'inactiver l'hormone mélanophorique. La teneur de l'hypophyse en hormone active diminue également.

Action des diverses hormones sur l'avidité des tissus pour le sucre; GEORGIADES K. et UIBERRACK K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 113). — L'adrénaline supprime l'affinité des tissus pour le glucose. Le sympathol et la strychnone sont sans action sur cette affinité, qui ne subit qu'une très légère variation sous l'influence de la thyroxine.

La folliculine dans la leucopénie; FEUCHTINGER O. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 914). — Le benzoate de l'œstradiol, aux doses moyennes, stimule chez le Rat, le Lapin, le Chien et l'Homme, la régénération des globules rouges et blancs ainsi que la formation de l'Hb. Les fortes doses conduisent au contraire à l'anémie, à la leucopénie et à une lymphocytose relative. Le diéthylstilbœstrol agit comme la folliculine. L'auteur rapporte quelques cas de leucopénie traités par l'hormone folliculaire.

Action de la désoxycorticostérone hydrosoluble sur le métabolisme glucidique. II. GOBELL O. et BENKNER H. J. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 17-18). — La désoxycorticostérone hydrosoluble, administrée à la dose de 20 mg par voie intraveineuse, augmente la créatinémie. Par contre, l'administration simultanée de 1 mg d'adrénaline par voie sous-cutanée et de 20 mg de désoxycorticostérone par voie intraveineuse diminue la créatinémie. L'hormone corticosurrénale accentue également la diminution de la créatine sanguine sous l'influence de 4 unités d'insuline.

A propos de l'hormone thymotrope du lobe antérieur de l'hypophyse et de l'hormone du thymus; BIEHLER W., HANISCH G. et WOLLSCHITT H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 63). — A partir du thymus il est possible d'obtenir un extrait lipidique qui, contrairement aux résultats de Anselmino et Lotz et en accord avec ceux de Bomskow, peut provoquer une diminution permanente du glycogène hépatique. D'autres fois cependant les extraits obtenus augmentent au contraire le glycogène hépatique ou bien restent sans aucune action. La nature hormonale de cet extrait n'est pas prouvée.

Le thymus comme organe à secrétion interne; BOMSKOW Ch. et SLADOVIC L. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 589-594). — Les auteurs montrent qu'on possède deux hormones différentes ayant une action identique, à savoir: l'hormone thymotrope antéhypophysaire, de nature protidique et qui stimule le fonctionnement du thymus et une deuxième hormone secrétée par le thymus même, dont la nature est lipidique. L'action principale de ces deux hormones se manifeste par la mobilisation des glucides, action différente d'ailleurs de celle de la glande thyroïde.

Action de l'hormone post-hypophysaire sur la pupille et sur la pression intraoculaire; FRANCESCHETTI A. et SCHLAPPI V. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 529-531). — La vasopressine à forte concentration contracte la pupille du Lapin et abaisse la pression intraoculaire. A concentration moins forte la pression intraoculaire diminue toujours, mais au lieu d'une contraction de la pupille, on obtient la mydriase, et, au fur et à mesure qu'on continue à diminuer la dose de la vasopressine, on remarque l'inversion de ses effets d'abord sur la pupille et finalement sur la pression intraoculaire.

Le traitement par la catalysine et ses bases; HERBRAND W. et JAEGER K. H. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 736-737). — La catalysine catalyse la respiration cellulaire et elle est indiquée dans tous les troubles respiratoires et circulatoires dûs à une déficience de l'oxygène. La catalysine transforme totalement *in vitro* et *in vivo* MétHb en Hb.

Extraits d'hormone de croissance du lobe antérieur de l'hypophyse. — Essai biologique de l'hormone antéro-hypophysaire; LIGHT A., DE BEER E. et COOK C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 189-196.) — Les extraits sont obtenus à l'aide d'un tampon de phosphates (p_H 8) additionné d'urée, qui retarde l'apparition de dépôts. Pour l'essai biologique, il est recommandé d'utiliser des doses faibles de préparation, celles pour lesquelles le gain de poids des Rats est proportionnel au log. des doses administrées.

Action antispasmodique de la callicréine sur le cardiospasme expérimental du Lapin; WERLE E. et SCHWARZ H. J. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 245-246). — La section du vague au cou provoque chez le Lapin un spasme très prolongé du muscle sphinctérien du cardia. Ce spasme est dû selon les auteurs à la prédominance de fibres cholinergiques du splanchnique, après élimination des fibres adrénergiques vagales. L'extrait urinaire utilisé sous le nom de callicréine (padutine), à la dose de 0,02-3,0 unités cliniques par voie intraveineuse, fait disparaître ce spasme. L'action antispasmodique s'épuise au bout de quelques minutes. Par voie intramusculaire l'effet, assez lent à se produire, subsiste cependant beaucoup plus longtemps.

L'hormone du thymus et son dosage biologique; BOMSKOV C. et SLAPOVIÉ L. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **243**, 611-622). — Le lobe antérieur de l'hypophyse fournit une hormone thymotrope, de nature protéique. Par analogie avec les hormones des divers organes régis par l'hypophyse, l'hormone du thymus aurait une nature lipidique. Cette « thymhormone » se trouve dans l'huile de thymus de veau. Son action est la même que celle de l'hormone thymotrope : appauvrissement du foie en glycogène. Par ce test on peut doser l'hormone. L'Unité est définie comme la dose d'hormone qui, dans des conditions déterminées, abaisse de 50 0/0 la teneur en glycogène du foie du Cobaye; elle est représentée par 10 mg d'une préparation huileuse de thymus de veau.

Sur l'action de l'hormone du thymus sur les larves d'animaux à sang froid; BOMSKOV C. et KUCKES G. (*Pflüger's Arch.*, 1940, **244**, 246-280). — L'extrait lipidique du thymus agit comme la glande : augmentation de poids et de taille des larves, développement de la queue; l'hormone du thymus s'oppose à l'action de la thyroïde.

Influence de la sensibilisation sur la sensibilité des cobayes et des rats vis-à-vis de l'histamine, de la choline et de l'acétylcholine; MARTIN J. et WENT S. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 308-311). — Les méthodes de sensibilisation peuvent augmenter de plusieurs centaines de fois la sensibilité du cœur isolé du Cobaye vis-à-vis de la choline. Les autres organes ne semblent pas manifester la même tendance à l'hypersensibilisation.

Teneur en histamine des organes du Rat blanc; MARTIN J. et VALENTA A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 305-307). — La teneur en histamine des organes du Rat blanc (dosages d'après Barsoum-Gaddum-Code) ne diffère pas beaucoup de celle des organes des autres animaux de laboratoire. La résistance de cet animal au

choc n'est donc pas due à une teneur plus faible en histamine.

Étude chimique du virus de la myxomatose infectieuse; Balls A. K., Jansen E. F. et Axelrod B. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 267-272). — Le tissu musculaire et tumoral et l'extrait commercial de viande contiennent une substance dialysable stabilisant le virus du myxome du Lapin. Ce virus a été concentré par ultracentrifugation; il renferme un lipide particulier, absent des tissus normaux. On a pu extraire de celui-ci un stéroïde par $CHCl_3$ en milieu acide après hydrolyse, P et une base azotée non identifiée.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Influence de quelques oligo-éléments sur la fixation de l'azote atmosphérique au cours de la végétation d'une légumineuse; Leroux D. (*C. R.*, 1941, **212**, 504-507). — Les expériences ont été faites sur des Pois cultivés dans des conditions tout à fait comparables sur des sols additionnés de B, F, As, I, Cr (sous forme de borate, fluorure, arsénite, iodure, chromate de Na), Mn, Cu, Zn, Pb (sous forme de sulfates). L'azote a été dosé: 1° dans les sols avant culture et dans les graines initiales; 2° dans les sols après culture et dans les récoltes. Les résultats montrent que dans chacun des sols où un oligo-élément a été incorporé, il y a eu fixation complémentaire d'azote atmosphérique.

Étude comparative de la spécificité d'action de la pyrimidine, constituant de l'aneurine, facteur de croissance de microorganismes; Schopfer W. H. et Blumer S. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 261-266). — La pyrimidine remplace quantitativement l'aneurine chez certains champignons, partiellement chez d'autres — sans rapport avec leur place dans la classification — probablement parce que les premiers seuls synthétisent la thiazine, constituant hétérocyclique de l'aneurine en dehors de la pyrimidine. Parmi neuf champignons de groupes différents réagissant tous à la présence de la pyrimidine comme facteur de croissance, la synthèse de l'aneurine à partir d'une série de dérivés de la pyrimidine (amino-, mercapto-, méthyl-) est sujette à l'influence de caractéristiques propres à un organisme ou à un groupe d'organismes.

La biotine, stimulant du développement des bactéries des nodosités des racines; West P. M. et Wilson P. W. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 152-162). — Le facteur appelé *coenzyme R*, qui accélère la croissance des bactéries des nodosités des légumineuses ne peut être remplacé par aucun des corps suivants: thiamine, cocarboxylase, riboflavine, ac. nicotinique, cozymase, vitamine B_6, alanine, uracile, vitamine C, ac. panthoténique, inositol. Il est probable qu'un seul facteur agit sur *Rhizobium trifolii* et sur *Saccharomyces cerevisial*, car l'activité sur les deux organismes s'inactive et se fractionne sans ébauche de fractionnement de l'effet sur l'un ou l'autre. Les préparations de coenzyme R ont la même action que la biotine; le coenzyme R est inentique ou très voisin de celle-ci.

Facteurs de croissance pour les bactéries. XI. Le besoin en acide pantothénique et en riboflavine des divers groupes de bactéries; Kraus-Kopff E. J., Snell E. E. et Mc Coy E. (*Enzymolog.*, 1939, **7**, 327-330). — L'ac. panthoténique est indispensable au développement non seulement des b. lactiques, mais aussi des b. propioniques et des streptocoques. Le besoin en riboflavine est moins général; il est manifesté par certaines b. lactiques et certains streptocoques.

Echange des atomes d'azote dans les feuilles du soleil; Hevesy G., Linderstrom-Lang K., Keston A. Z. et Olsen C. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1940, **23**, 213-218). — En faisant usage de l'azote lourd (^{15}N) comme indicateur, les auteurs ont trouvé que dans les « vieilles » feuilles de solcil qui ne se développent plus au cours de l'expérience, 12 0/0 des molécules de protides présentes sont renouvelées en 12 jours. Dans les feuilles en état de croissance, le remplacement des vieilles molécules de protides par de nouvelles a lieu à une plus grande vitesse.

(Anglais.)

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

L'emploi thérapeutique de la dolantine; Jessen H. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1398-1399). — L'auteur rapporte ici les résultats de son expérience hospitalière pendant un an faite avec la dolantine. L'action analgésique de ce médicament égale tout à fait celle de la morphine. Par voies sous-cutanée et intramusculaire, 5 ctg de dolantine sont égaux à 1 ctg de morphine. Du reste, la dolantine a sur la morphine l'avantage de ne pas provoquer de nausées ni de vomissements.

Le domaine de l'action thérapeutique du dihydroxydiéthylstilbène; Keeser Ed. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1049-1050). — Six Rats femelles ont reçu pendant 28 jours *per os* les doses quotidiennes de 1,20 et 100 γ de dihydroxydiéthylstilbène. Si l'on admet que le poids moyen d'un Rat est de 150 g, et que l'Homme pèse en moyenne 60 k, ces doses correspondent chez l'Homme à 11,196, 223,92 et 1119,6 mg d'œstrogène. Au cours de ces 28 jours l'administration quotidienne de 1 γ de dihydroxydiéthylstilbène amène une augmentation moyenne du poids de 31 g, celle de 20 γ, un gain de poids de 18 g, tandis que sous l'influence de 100 γ de produit, le poids baisse de 6 g. On a constaté en outre une diminution du métabolisme de base au bout de ce laps de temps dans la proportion de 10 0/0 pour la dose faible, de 12 0/0 pour la dose moyenne et de 16,8 0/0 pour la dose forte. La calcémie normale du Rat étant de 9, 0-9, 5 mg 0/0, cette valeur tombe sous l'influence du traitement et par rapport à la dose employée, aux chiffres suivants: 8,4, 8,0 et 7,9 mg 0/0. L'étude histologique des organes a montré que ce corps est très bien supporté, même aux doses relativement assez élevées et qu'à dose toxique, seules les surrénales et la muqueuse utérine manifestent des modifications histopathologiques importantes.

Traitement des troubles de la ménopause par la nouvelle préparation œstrogène, l'hexœstrol AB; Moller-Christensen E. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 854). — L'hexœstrol $AB/OH.C_6H_4.CH(C_2H_5).(C_2H_5)CH.C_6H_4.OH$, F. 184°, semble être dépourvu des actions désagréables du diéthylstilbœstrol. L'auteur se déclare satisfait de son emploi dans le traitement des troubles de la ménopause.

Action thérapeutique du médicament sulfamidé tibatin; Kammerer H. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 630-632). — La Tibatine Bayer est le galactoside de la diamino-4.4 diphénylsulfone, connue également sous le nom d'Eupatine. Elle est très active contre les infections streptococciques et particulièrement indiquée dans le traitement des septicémies. Dose quotidienne moyenne: 4 g.

Coup d'œil sur les résultats acquis à ce jour par la sulfanilamidopyridine (eubasinum, M. et B. 693, Dagenan); Wurm K. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 43-47, 73-76, 102-104). — Importante revue avec 147 références.

Chimiothérapie des maladies infectieuses; v. Domarus A. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 197-202). — Revue qui sert d'introduction à une série d'articles tous consacrés à la chimiothérapie antibactérienne.

La base expérimentale de la chimiothérapie des infections bactériennes au moyen des sulfonamides et leurs dérivés; Domagk G. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 203-205). — La guérison par les préparations sulfamidées a lieu en plusieurs phases et à laquelle l'organisme, par ses réactions, prend une part importante. Il ne faut donc pas tenter ce traitement lorsque le malade se trouve dans un état désespéré. Dès le début il faut commencer par de fortes doses lorsqu'il s'agit d'infections graves. Dans les cas légers (érysipèle), les doses sont en général beaucoup moins fortes.

Traitement chimique des maladies infectieuses chez les enfants; Opitz H. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 205-208). — Les enfants supportent bien la prontalbine *per os*. Ce médicament produit la pâleur, tandis que l'eubasine provoque la cyanose.

La chimiothérapie dans la neurologie; De Crinis M. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 208-210). — Le prontosil ne semble pas agir dans l'encéphalite, tandis que l'albucid et l'uliron agissent.

Sur le mode d'action de l'albucid; Schmidt P. W. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 210-213). — L'albucid en pommade n'agit pas dans la trychophytie du Cobaye, mais il agit en injection sous-cutanée. L'animal guérit en quelques jours si on commence le traitement le 10e jour de l'infection. Avant ce délai, le médicament reste inefficace. L'action du sulfamide sur le champignon est donc indirecte.

Chimiothérapie de l'infection gonococcique du col dans la grossesse; Fritze G. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 213-214). — Deux cas traités, l'un par l'uliron, l'autre par l'albucid. et qui ont été influencés favorablement par ce traitement.

Essai de l'eubasinum chez l'animal; Gartner K. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 600). — Des 50 Cobayes atteints d'une épidémie de pneumonie, l'auteur isole 25 animaux gravement malades; il leur administre *per os* 1/2 comprimé d'eubasinum, dissous dans 5 cm³ d'eau chaude; il répète cette médication 3 fois par jour. Tous les animaux guérissent, sauf deux qui au moment du traitement étaient déjà presque mourants. Les autres animaux non traités meurent sans exception.

Traitement de la pneumonie lobaire aiguë par l'eubasinum; Hegler C. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 281-283). — L'eubasinum est le médicament de choix

pour le traitement de la pneumonie lobaire aiguë. Plus son action est précoce, plus grande est la chance du succès.

Études comparatives sur l'activité des divers diseptals dans le traitement de la blennorragie; LOHE H. et WAWERSIG R. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 283-286). — Les auteurs ont étudié comparativement l'activité du diseptal A (uliron), du diseptal B (néo-uliron), du diseptal C (uliron C) et de la mésudine. Ce dernier produit ne semble pas avoir un grand avantage vis-à-vis des autres. La supériorité du néo-uliron ne fait pas de doute.

Traitement du charbon par un nouveau moyen; FERENCZI A. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 435). — On cite 4 cas de charbon guéris par le déseptyl (*p*-aminophénylsulfamide).

Traitement de la diphtérie et des porteurs de germes diphtériques par le surfène; KOEHLER G. D. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 435).

Prophylaxie et traitement par les médicaments chimiques de la gangrène gazeuse; SCHREUS H. Th. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1121-1124). — L'auteur résume les expériences faites pour le traitement expérimental de la gangrène gazeuse chez l'animal par les sulfamides et en particulier par le sulfacid et la mésudine.

Traitement de la méningite épidémique par l'uliron; HORST H. et PAUL R. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1081). — Les auteurs rapportent 16 cas de méningite épidémique traités par l'uliron associé avec le sérum spécifique. En dehors de 3 cas de morts, tous les autres malades sont guéris par ce traitement dans un délai moyen de 3,9 jours.

Les succès du traitement de la méningite épidémique par la sulfanilamidopyridine (eubasine); SAKER G. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1039-1042). — L'auteur estime la mortalité dans les cas de méningite épidémique traités par l'eubasine à moins de 5 0/0. La durée de la maladie se trouve aussi diminuée d'environ 5 jours.

Traitement avec succès de la méningite épidémique de l'adulte au moyen de la sulfamidopyridine (eubasine); NEDELMANN et SCHAEFER K. H. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 1322-1325). — Rapport sur 25 cas de méningite dont 23 ont été guéris très rapidement par l'administration *per os* de l'eubasine. La guérison des deux autres a pu être obtenue également en associant la médication *per os* avec des injections parentérales, de l'eubasine sodique.

Traitement de la méningite épidémique par l'eubasine; CAMERER J. W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, **66**, 955-959). — 59 enfants atteints de méningite épidémique ont été traités par l'eubasine sans adjonction de la sérothérapie. La mortalité a été de 16,9 0/0. En déduisant les cas de morts survenues dans les premières 30 heures, cette mortalité devient de 10,9 0/0. La mortalité, comparée à celle observée dans le traitement par l'uliron, la prontalbine ou par les autres méthodes, est donc ici extraordinairement faible.

Préparation et pharmacologie du méthylsulfate d'isobutyryl-3-hydroxyphénytriméthylammonium et de quelques autres composés analogues; BLOCH H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 292-304). — L'auteur a préparé l'ester isobutyrique du méthosulfate de l'hydroxy-3 phényltriméthylammonium, produit isostère de la prostigmine ou ester diméthylcarbamique du même méthosulfate. Ces deux composés sont isostères parce que pour l'estérification de la fonction phénolique en 3, l'acide diméthylcarbamique $(CH_3)_2N.COOH$ est remplacé par l'acide isobutyrique $(CH_3)_2.CH.COOH$. Ce nouveau produit, ainsi que les autres composés préparés, qui lui sont apparentés, agissent sur l'intestin isolé du Lapin et sur l'utérus isolé du Cobaye exactement comme l'ester acétique, mais d'une manière plus faible que celui-ci.

La valeur du traitement dans la pneumonie jugée d'après le pourcentage de la mortalité, avec contribution au traitement de la pneumonie en Bulgarie; BATSCHWAROW W. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 164-166). — La mortalité dans la pneumonie traitée par la quinine varie entre 5 0/0 et 25-30 0/0; celle des sulfamides oscillant entre 1,2 et 20,5 0/0. La différence des mortalités dans les deux traitements n'est donc pas bien grande pour faire abandonner la quinine dans le traitement de la pneumonie. L'auteur a eu à traiter par ce médicament 1155 cas de pneumonie dont 151 de la forme lobaire et il a noté une mortalité de 7,3 0/0.

Courte observation sur les essais de traitements du typhus exanthématique par l'eubasine; MENK W. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 185). — On ne possède encore aucune base qui permette d'espérer le traitement du typhus exanthématique par les dérivés du sulfamide. WOHLRAB R. (*Arb. Inst. experim. Therapie*, 1940, **40**, 15) ayant essayé 24 dérivés sulfamidés a trouvé un seul corps, l'acide sulfonamido-4' diamino-2.4 azobenzène-carboxylique-6, montrant une certaine action sur l'infection de la Souris par *Rickettsia mooseri*.

A propos de septicémies ayant l'angine comme origine; LŒBELL H. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 149-152). — L'auteur a eu deux cas de septicémie aiguë dont le point de départ était une angine chez deux femmes, l'une de 20 ans et l'autre de 38 ans et qui ont guéri par un traitement énergique au moyen de la sulfapyridine, de la tibatine et du prontosil.

Essais de traitement des infections des bactéries encapsulées (bacille de Friedlander, bactéries du rhinosclerome et de l'ozène) par les dérivés sulfamidés; WURM K. et HSIA Y. D. (*Z. Immünitätsforch.*, 1942, **101**, 81-101). — Les dérivés sulfamidés agissent avec une efficacité extraordinaire vis-à-vis des infections expérimentales des trois bactéries encapsulées, gram-négatives, *Bacillus pneumoniæ* Friedländer, *Bacillus rhinoscleromatis* et *B. Ozaenæ*. Les sulfamides les plus actifs sont la sulfamidopyridine, le sulfathiazol, le globucid (éthyl-2 *p*-aminobenzènesulfonamido-5 thiodiazol), le tétracid (méthyl-2 *p*-aminobenzènesulfonamido-5 thiodiazol) et l'albucid (dans l'ordre de l'activité décroissante). Le prontosil soluble est totalement inactif.

La sulfapyridine dans le suc pancréatique de sécrétine et la bile du Chat; ÅGREN G. et TAYLOR A. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 363-366). — Chez des Chats recevant de la sulfapyridine et de la sécrétine, la première est présente dans le suc pancréatique à un taux un peu inférieur à celui existant dans le sang, mais à une concentration beaucoup plus élevée dans la bile, 30 0/0 environ de la sulfapyridine biliaire étant acétylé.

Synthèse de composés se rattachant à la vitamine antihémorragique K. II. β-naphtol et β-naphtylamine comme substances de départ pour la synthèse des méthyl-2 et éthyl-2-naphtoquinones-1.4; SAH P. P. T. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1021-1028). — Les méthyl-2 et éthyl-2-naphtoquinones-1.4 qui possèdent une forte activité antihémorragique ont été préparées de la façon suivante à partir du β-naphtol et de la β-naphtylamine: le β-naphtol est transformé en β-bromonaphtalène par chauffage à 150° avec Br_3P en tube scellé. Cet halogénure peut aussi être préparé à partir de la β-naphtylamine par la réaction de Sandmeyer-Gattermann. Avec Mg dans l'éther anhydre, cet halogénure donne le bromure de β-naphtylmagnésium. Ce réactif de Grignard réagit avec l'orthoformiate triméthylique en donnant la β-naphtaldéhyde et avec l'orthoacétate triméthylique ou l'acétonitrile, il donne la β-naphtylméthylcétone. La réduction de l'aldéhyde ou de la cétone par la méthode de Clemmensen donne respectivement le méthyl-2 et l'éthyl-2-naphtalène. L'oxydation de l'alcoyl-2-naphtalène par CrO_3 donne finalement la méthyl-2 et l'éthyl-2-naphtoquinone-1.4. III. **La naphtoquinone-1.4 comme matériel de départ pour la préparation de la méthyl-2-naphto-hydroquinone-1.4 et de ses dérivés;** ID. (*Ibid.*, 1029-1035). — La transformation de la naphtoquinone-1.4 en méthyl-2-naphtohydroquinone-1.4 qui possède une forte activité antihémorragique a été réalisée de la façon suivante: la quinone est réduite par Cl_2Sn et ClH en naphtohydroquinone-1.4. Ce composé traité par $SO_4(CH_3)_2$ et HOK est transformé en éther diméthylique de la naphto-1.4-hydroquinone. Un mélange de cet éther et de CNH est traité par ClH gazeux en présence de Cl_3Al et il se forme la diméthoxy-1.4- naphtaldéhyde-2 avec un rendement de 45 0/0. En traitant cet aldéhyde par l'amalgame de Zn et une solution alcoolique de BrH, on obtient la méthyl-2-naphtohydroquinone-1.4. Cette méthode a été appliquée à la synthèse des éthyl-2 et *n*-propyl-2-naphtohydroquinones.

(Anglais.)

L'action stérilisante des acides aromatiques; TETSUMOTO S. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 88-90). — Les acides étudiés se classent pour leur pouvoir stérilisant dans l'ordre suivant: acide salicylique > acide sulfanilique, acide mellitique, acide mandélique > acide cinnamique > acide protocatéchique, acide gallique. Les acides phtalique et quinique n'ont qu'une très faible action stérilisante. Les acides aromatiques à faible p_H ont une action bactéricide plus forte que les acides à p_H élevé. Les sels des acides cinnamique, mandélique et quinique favorisent la croissance des bactéries étudiées, sauf celle du *Vib. cholerae*. A concentration égale les acides salicylique, sulfanilique et mellitique ont un pouvoir stérilisant plus élevé que les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique.

(Anglais.)

Essai biologique des composés antihémorragiques hydro-solubles par voie intraveineuse; RICHERT D., THAYER S., MC KEE, BINKLEY S. et DOISY E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, **44**, 601-603). — Les 4 dérivés essayés paraissent aussi actifs que la 2-méthyl-1.4-naphtoquinone (sauf le disulfate de l'hydroquinone) à poids moléculaire égal.

Hémorragies thrombopéniques dues à l'emploi du sedormid; GRAEBER H. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 122-126). — Le sedormid provoque chez les personnes susceptibles une thrombopénie grave, dans laquelle l'âge et le sexe semblent jouer un rôle.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Recherches systématiques dans le domaine de la microanalyse organique qualitative; Alber H. K. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 294-328). — Conseils pratiques concernant les appareils et les procédés : balances, séparation mécanique, examen microscopique, poudres, mélanges, évaporation, dessication, influence relative du poids de la prise d'essai sur les résultats, mesures des températures, distillats, extraction, sédimentation, entonnoirs à séparation, sublimation, purification par recristallisation, séparation des phases liquides et solides, adsorption, microdétermination du point de fusion et du point d'ébullition en tube capillaire, indice de réfraction (microréfractomètre), pouvoir optique (micropolarimètre), viscosité (en tube capillaire).

Sur les solutions volumétriques. Préparation rapide et commode de l'acide chlorhydrique 0,1 *n* et de l'acide sulfurique 0.02 *n* avec le facteur 1,000 dans les laboratoires; Schulek E. et Szegho F. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 252-271). — Description des méthodes utilisées par les auteurs dans leur laboratoire de l'Institut national d'hygiène à Budapest pour l'obtention des principales liqueurs titrées.

Sur le titrage des solutions; Hurka W. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 252-257). — Description d'un procédé qui permet, à l'aide d'une solution étalon et d'une pipette ordinaire, de déterminer rapidement le titre des solutions 0,01 *n* d'alcali, de $S_2O_3Na_2$ et de MnO_4K.

Dispositifs d'électro-analyse rapide et considération sur le courant d'électrolyse; Lassieur A. (*Rev. gén. Elect.*, 1940, **48**, 280-284). — Description d'un support d'électroles résistant à la corrosion et d'un appareil de microanalyse rapide. Considérations d'ordre pratique relatives à la nature du courant électrique à utiliser dans les opérations d'électroanalyse.

Déterminations de concentrations au moyen de procédés de mesure électrochimiques; Lieneweg F. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 130-135). — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Leipzig, 25-26 octobre 1940. — Description de montages pour dosages de solutions aqueuses ionisées par mesure de conductibilité, potentiométrie, ou mesure de courants de dépolarisation.

Recherches sur l'analyse spectrale Raman quantitative; Goubeau J. et Thaler L. (*Z. Elektrochemie*, 1941, **47**, 150-151. — 45e Congrès de la Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V. Leipzig, 25-26 octobre 1940. — En mesurant les rapports des intensités de noircissements, au lieu de leurs différences, on peut obtenir des résultats valables même si les fonds résultant de l'effet Tyndall et de la fluorescence ne sont pas également intenses. Des mélanges binaires peuvent être dosés avec une précision d'environ 1,2 0/0, pour les teneurs de 5 à 95 0/0. Les intensités des raies Raman ne sont pas rigoureusement proportionnelles aux concentrations. Les écarts permettent une évaluation des forces intermoléculaires qui en sont la cause.

Sur une méthode électrique pour le dosage instantané de traces de gaz dans l'air; Huguenard E. (*C. R.*, 1941, **213**, 21-23). — La présence de traces de gaz dans l'air modifie la température et la résistance électrique d'un fil de Pt chauffé à 1.000° ou 1.200° par un courant électrique qui le traverse. Les gaz ainsi décelés se divisent en deux groupes : ceux qui élèvent la température du fil et accroissent par suite sa résistance, gaz et vapeurs combustibles comme CO, SH_2, H_2, NH_3, gaz d'éclairage, vapeurs d'alcool, etc.; ceux qui, dissociés au contact du fil, le refroidissent et diminuent sa résistance comme CO_2, OH_2, vapeurs de CCl_4, etc. Le dispositif électrique fondé sur ce principe permet de déceler quelques millionièmes de CO dans l'air; il peut servir d'hygromètre et permet aussi de doser deux gaz contenus simultanément dans l'air, comme les vapeurs d'alcool et d'eau, et de déterminer rapidement le degré alcoolique d'un liquide par l'analyse de l'atmosphère qui le surmonte.

Dosage acidimétrique des chlorures; Hurka W. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 165-168). — *Principe* : On ajoute à la solution de chlorure alcalin une solution saturée de SO_4Ag_2 jusqu'à précipitation complète du chlorure à l'état de ClAg; l'alcali se trouve ainsi sous forme de sulfate alcalin. On verse dans la solution un excès d'une solution saturée de $(HO)_2Ba$, laquelle réagit sur le sulfate alcalin en libérant l'hydroxyde alcalin et précipitant l'ion sulfurique à l'état de SO_4Ba. On précipite l'excès de $(HO)_2Ba$ par addition de $CO_3(NH_4)_2$ + NH_3 : l'hydroxyde alcalin passe à l'état de carbonate alcalin. Titrage de ce dernier avec ClH 0,10 *n* en présence de méthylorange comme indicateur.

Dosage des iodures au moyen du chlorure ferrique; son utilisation pour la séparation de l'ion chlore et le dosage de l'argent; Erber W. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 161-165). — Détermination des conditions dans lesquelles la réaction $Fe^{+++} + I^- = Fe^{++} + 1/2\ I_2$ est quantitative. *Application :* 1) *Dosage d'un iodure :* La solution renfermant l'iodure doit être neutre ou faiblement acide; elle est additionnée d'un excès de Cl_3Fe puis chauffée 8 à 9 minutes au bain-marie à 60°; après refroidissement, puis destruction de l'excès de Cl_3Fe par FNa, on titre I_2 avec une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,10 *n*; 2) *Dosage de l'argent :* la solution du sel d'Ag est additionnée d'un excès de solution de IK 0,10 *n*, diluée puis chauffée pour compléter la précipitation de l'Ag. On ajoute ensuite un excès de Cl_3Fe, puis ClH et l'on opère comme précédemment.

Méthodes oxydimétriques pour le dosage des thiosulfates, sulfites et polythionates; Lang R. et Kurtenacker H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 169-187). — 1) *Dosage des hyposulfites : a) Méthode avec* $Fe^{III}.Ce^{IV}$: On verse la solution de $S_2O_3Na_2$ dans la solution de Cl_3Fe 0,10 *n* contenant Cl_2Cu (catalyseur); après 5-10 minutes, on acidule avec SO_4H_2 dilué (1 : 1) et l'on effectue le titrage avec une solution de $(SO_4)_3Ce$ en présence de ferroïne comme indicateur jusqu'à virage du rouge brun au vert bleuâtre clair; b) *Méthode à l'acide vanadique.* On verse la solution de $S_2O_3Na_2$ dans un excès de solution sulfurique de vanadate d'NH_4 0,20 *n*; on dilue, on porte à l'ébullition 30 minutes et on titre le sel de vanadyle avec une solution de MnO_4K 0,10 *n*; 2) *Dosage des sulfites. Méthode à l'acide vanadique* : Même mode opératoire que précédemment; 3) *Dosage des polythionates : Méthode à l'acide vanadique.* Même méthode que précédemment.

Nouvelle méthode de dosage oxydimétrique des dithionates; Lang R. et Kurtenacker H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 81-96). — *Principe* : Oxydation de $S_2O_4^=$ à l'état de $SO_4^=$ par addition d'un excès d'une solution titrée de vanadate alcalin en milieu sulfurique et titrage du sel de vanadyle formé avec une solution titrée de MnO_4K; virage du jaune au brun violet.

Sur la réaction de l'azote nitreux dite « de Griess »; Pesez M. (*Ann. Chim. anal.*, 1942, [4], **24**, 66-67). — C'est le français Roussin qui, pour la première fois, prépara, en 1876, l'azodérivé de l'acide sulfanilique et de la naphtylamine α; Griess l'appliqua à la recherche de l'ion nitreux et Ilosvay de Ilosva en précisa les conditions d'emploi.

Dosage de l'acide borique en présence de l'acide acétique; Kuhnel-Hagen S. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 187-198). — *Principe* : 1) Détermination, dans une première prise d'essai, de l'acidité totale par titrage avec HONa *n* en présence de mannite (de *p*H = 3 jusqu'au virage de la phénolphtaléine); 2) Détermination, dans une deuxième prise d'essai, de la teneur en BO_3H_3 par titrage acidimétrique (entre *p*H 6,7 et le virage de la phénolphtaléine). La différence entre les deux dosages indique la teneur en CH_3COOH. Deux corrections sont nécessaires.

La détermination volumétrique du titane; Claassen A. et Visser J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 213-223). — Le titrage du titane trivalent par des solutions de sels ferriques en employant le titre en fer théorique de ces solutions donne des résultats exacts à 0,1 0/0 près si on a soin de débarrasser les solutions de toutes traces de O_2. Lorsque les titrages sont faits à des températures supérieures à 40°, on obtient des valeurs trop faibles. Pour la réduction du titane, on recommande l'emploi du réducteur au cadmium déjà indiqué par Treadwell et dont le mode d'emploi est décrit en détail. Le dosage volumétrique du fer en présence du titane peut se faire très simplement en employant le réducteur à l'argent.

(Allemand.)

Une méthode de dosage de l'étain en présence d'antimoine et de plomb; Taboury M. F. et Gray E. (*C. R.*, 1941, **213**, 481-483). — La méthode est basée sur la réduction de l'acide sélénieux par Cl_2Sn en milieu ClH selon l'équation :

$$SeO_2,OH_2 + 2\,Cl_2Sn + 4\,ClH \rightarrow 2\,Cl_4Sn + 3\,OH_2 + Se.$$

On attaque un alliage Pb-Sb-Sn par NO_3H, chasse totalement celui-ci par évaporations partielles répétées en présence de ClH, réduit Cl_4Sn en Cl_2Sn en traitant successivement par Al qui précipite tout Sb et Sn et par ClH à l'ébullition qui redissout tout l'étain, filtre pour séparer Sb, et tra[ite]

enfin par SeO_4; Se rouge précipité est transformé par ébullition en Se noir qu'on filtre sur creuset de Gooch et pèse. La méthode donne d'excellents résultats.

Sur une méthode de dosage de l'étain en présence d'antimoine par le cupferron; GRAY E. (*C. R.*, 1941, **212**, 904-906). — Le cupferron, sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine $C_6H_5.N(NO)ONH_4$, précipite les ions stanniques alors qu'il ne donne aucun précipité avec les composés antimoniques, même en solution neutre et concentrée. La difficulté de la méthode résidait dans le rassemblement et la filtration du précipité. L'auteur a mis au point un mode opératoire qui consiste à « coller » le précipité d'étain au moyen de gélatine précipitée par du tannin au sein même de la solution. Cette modification supprime le refroidissement par la glace et permet l'application de la méthode aux solutions ayant de faibles teneurs en étain.

Sur le microtitrage de l'acide silicique; MIKA J. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 219-234). — *Principe*: Précipitation à l'état de silicomolybdate de pyridine que l'on titre directement avec une solution de HONa 0,10 *n*: $(C_5H_5N)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] + 24\,OH' \rightarrow 4C_5H_5N + SiO_3H_2 + 12\,M_oO_4'' + 15\,OH_2$. *Erreur*: + 0,4 0/0. Il se produit parfois des perturbations lorsqu'on dissout le précipité dans un excès d'alcali pour le titrer en retour par un acide.

Dosage de la magnésie libre dans les chaux magnésiennes; MEURICE M. et MARTENS P. (*Ann. Chim. anal.*, 1942 [4], **24**, 3-10). — Quand une chaux magnésienne ou non est pauvre en sulfate, en aluminate et en silicate, facilement décomposés par les acides dilués, on peut déterminer sa teneur en OMg libre par deux opérations: la détermination de la valeur alcaline et celle de OCa libre; dans le cas contraire, il faut corriger le résultat et poun cela doser SO_4H_2 et SiO_2 soluble.

La détermination quantitative du manganèse dans l'herbe de paturage; DE WAEL J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 260-266). — La méthode de Richards (*Analyst*, 1930, **55**, 554) donne des résultats inexacts pour le dosage du Mn dans l'herbe de pâturage. L'auteur montre qu'il existe deux sources d'erreur: 1° l'évaporation avec SO_4H_2 conduit à des résultats trop bas et 2° les cendres de l'herbe retiennent du Mn. Ces causes d'erreur peuvent être évitées en remplaçant SO_4H_2 par PO_4H_3. En employant cet acide, on obtient des résultats plus élevés et plus constants pour la teneur en Mn de l'herbe.

(Allemand.)

Dosage du zinc et du cadmium par précipitation avec l'anthranilate de sodium; FUNK H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 241-244). — Précipitation à la température de l'ébullition, lavage du précipité dans un creuset-filtrant en porcelaine, d'abord avec une solution diluée du réactif, puis avec de l'alcool; dessication à 105-110° jusqu'à poids constant.

Contribution à la microanalyse du zinc et du cadmium; JURANY H. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 273-293). — L'auteur décrit une modification de la méthode de recherche de Zn par la réaction du vert de Rinmann: précipitation du mercurisulfocyanate de Zn et de Co de couleur bleue que l'on calcine ensuite pour obtenir le vert de Rinmann. *Limite de perceptibilité*: 0,2 γ Zn. 2) Description d'une méthode d'identification de Zn dans l'eau de conduite; 3) étude du comportement de Zn et Cd avec les bromures et iodures doubles de pyridine : cristaux de formes caractéristiques; les deux éléments, seuls ou en présence, peuvent être reconnus par les propriétés différentes des cristaux en lumière polarisée parallèle. De plus, la combinaison de Cd exposée à SH_2 gazeux se recouvre d'une couche de SCd, les cristaux, tout en conservant leur structure, prenant une coloration jaune; 3) Nouvelle réaction cristalloscopique de Cd avec le réactif IK-pyridine (rectangles allongés). Limite de perceptibilité: 0 5 γ Cd; 4) Nouvelle méthode pour le microdosage de Zn (de 3γ à 1 mg); Zn est isolé à l'état de I_2Py_2Zn puis titré avec une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,01 *n*, d'après le procédé de Winkler dit « procédé de multiplication » sous forme de 12 équivalents I_2.

Emploi des sels hexamminocobaltiques (sels lutéocobaltiques) en analyse quantitative; MURGULESCU I. G. et DRAGULESCU C. (*Z. anal. Chem.*, 1942. **123**, 272-279). — Principe: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ fournit avec l'ion $[Fe(CN_6)]$ un complexe $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ insoluble dans l'eau. Précipitation à froid, dessication et pesée.

Etude sur l'application des sels de cathions complexes à la détection microscopique des anions. XII. Bromure de dibromo-1.6 tétrammine-cobalt (bromure de prséocobaltammine); YANOWSKI L. K. et HYNES W. A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 235-237). — On obtient des produits de réaction cristallisés et caractéristiques en faisant réagir le bromure de dibromo-1.6-tétrammine cobalt à l'état solide sur des solutions de salicylates, sulfosalicylates ou silico-tungstates. Les deux premières réactions ne peuvent être recommandées qu'à des chimistes connaissant la technique microscopique tandis que la dernière est réalisable facilement. — **XIII. Chlorure de triéthylènediaminocobalt;** HYNES W. A. et YANOWSKI L. K. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 265-268). — On obtient des produits de réaction cristallisés en faisant agir le chlorure de triéthylène-diaminocobalt $CO(C_2H_4(NH_2)_2)_3]Cl_3$, $3\,OH_2$' sur des solutions renfermant des ions cobaltonitrites, ferrocyanures, ferricyanures, orthovanadates et xanthates. Le produit de réaction le plus caractéristique est obtenu avec l'ion ferricyanhydrique.

Réaction des sels ferriques avec l'acide isonitrosothioglycolique; DUBSKY J. V. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 213-218). — La réaction colorée des sels ferriques avec l'acide isonitrosothioglycolique est complexe; l'auteur a isolé trois sels internes basiques, avec respectivement une ou deux molécules d'acide; Fe avec valence principale se lie à l'atome de S, tandis qu'avec une valence secondaire il se lie à O du groupe CO. *Limite de perceptibilité*: 3γFe avec une *limite de dilution de* 1 : 7.333.000.

Sur quelques réactions de caractérisation et de différenciation des anions CrO_4^-, $Cr_2O_7^-$ et SCN^-; MARTINI A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 173-177). — 1° *Anions CrO_4^- et $Cr_2O_7^-$* On utilise comme réactif une solution à 1 0/0 de pyridium (composé fabriqué par la Pyridium Corporation, New-York, et par Menley et James, Ltd. et qui est le chlorhydrate d'un produit de condensation des β- et γ-phényl-azo-diaminopyridine); CrO_4^- provoque la séparation de cristaux anisotropes jaunes et $Cr_2O_7^-$ celles de cristaux anisotropes orangés. Rapports limites CrO_4 : Cr_2O_7 = 1 : 50 et 50 : 1. 2° *Anion SCN^-*: on évapore à siccité sur une lame de verre une goutte de la solution de sulfocyanate, on ajoute une très petite goutte d'huile de vaseline, une microgoutte d'une solution de Cl_2Cu ou de Cl_2Co à 1 0/0 et une microgoutte d'une solution à 2 0/0 d'acridine dans NO_3H 3 *n*. Limite de perceptibilité: 1 γ avec Cu et 0,1 γ avec Co.

Sur le microdosage du cuivre par l'acide anthranilique; WENGER P. et BESSO Z. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 240-246). — Dosage gravimétrique de Cu à l'état d'anthranilate de Cu suivant les techniques de Schwarz-Bergkampf (*Z. anal. Chem.*, 1926, **69**, 321), d'Emich (*Lehrbuch der Mikrochimie*, 2 édit., p. 84, 1926) et de Pregl (Hecht et Donau, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, p. 91, 1940). Quelle que soit la méthode, il ne faut jamais dépasser 2 mg de Cu, en raison sans doute de la grande sensibilité de la réaction. L'excès de réactif optimum est de 30 0/0 dans tous les cas. La dilution doit être plus forte que pour tous les autres cathions étudiés. Il convient de séparer préalablement Zn, Co, Ni, Cd, Pb et Hg^{II} qui donnent également des sels insolubles.

Dosage titrimétrique rapide du cuivre en présence de beaucoup d'étain, ainsi que de fer et d'étain; KUHNEL HAGEN S. et SALOMONSEN E. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 344-354). — *Principe* : Combinaison de diverses méthodes connues, les seuls faits nouveaux étant: 1° le titrage en milieu fortement nitrique; 2° l'emploi d'un sel de Pb comme catalyseur. La réduction de Cu_{II} est effectuée par addition d'un excès de SCNK suivant la réaction: $2\,Cu^{++} + 4\,SCN^- \rightarrow (SCN)_2 + 2\,SCNCu$. Le sulfocyanate formé est réduit par addition d'une petite quantité d'iodure pendant le titrage: $(SCN)_2 + 2\,I^- \rightarrow 2\,SCN^- + I_2$ après quoi I_2 libéré est dosé avec $S_2O_3Na_2$. La petite quantité d'I_2 existe au cours du dosage tantôt à l'état d'I_2 libre, tantôt à celui d'I_2 ionisé. Quand tout $(SCN)_2$ est utilisé, la formation d'I_2 libre cesse et l'empois d'amidon se décolore (exactement: brun jaune clair → rose clair). En liqueur fortement acide et en présence de catalyseurs (sel de Pb), le virage est très précis. Le titrage est effectué en solution nitrique (0,5-1,5 *n*); NO_2 est détruit par addition d'urée. Possibilité de doser Cu en présence de Sn (jusqu'à 20 0/0) avec une approximation de 2 0/00.

Dosage volumétrique de l'ion plomb à l'état de combinaison plombique insoluble en présence de diphénylcarbazone comme indicateur; RIPAN R. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 244-251). — *Principe* : La diphénylcarbazone, ajoutée à une solution d'un sel de Pb, fait apparaître une coloration rouge. Le réactif est utilisé en solution alcoolique à 0,3 0/0. La solution du sel de Pb à titrer est versée dans un volume connu de liqueur titrée contenant le réactif indicateur: solution 0,05 *m* de $Fe(CN)_6K_4$, 0,10 *m* de $C_2O_4Na_2$, de CO_3Na_2, de PO_4Na_2H, de tungstate de sodium, de SO_4K_2 ou de $S_2O_3Na_2$.

Dosage du plomb dans des substances organiques (peintures à l'huile, produits pour la protection des plantes, poussières, etc.) contenant même beaucoup de substances minérales; VASTAGH G. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 279-292). — Dosage de Pb à l'état de CrO_4Pb après destruction de la matière organique; mode opératoire variable suivant le métal présent.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Sur l'identification des composés organiques homologues ou isomères par leur spectre d'absorption dans le proche infra-rouge; FREYMANN M. et FREYMANN R. (*C. R.*, 1941, **213**, 174-177). — Les distinctions entre homologues et isomères peuvent être non seulement faites qualitativement mais précisées quantitativement au moyen de valeurs numériques des spectres d'absorption infrarouge. Dans le cas des hydrocarbures, les auteurs relient ces spectres à l'indice d'octane en mesurant en unités arbitraires sur les figures d'enregistrement des spectres une certaine différence de hauteur Δh correspondant aux composantes A et B d'une certaine bande: la comparaison des carbures aliphatiques isomères montre alors que A est d'autant plus faible que le carbure est plus ramifié. La courbe très régulière donnant le Δh de divers carbures en fonction de leur indice d'octane permet ensuite de déterminer celui-ci par une simple mesure au double décimètre sur l'enregistrement. Pour les cétones homologues à chaîne normale, la valeur du Δh augmente régulièrement à mesure qu'on monte dans la série; elle diminue comme pour les carbures lorsque la chaîne se ramifie. La méthode peut être étendue à l'analyse des huiles.

Les Hydrazides comme dérivés caractéristiques pour l'identification des esters, acides, sels, halogénures d'acides, anhydrides d'acides, amides, urées et nitriles; SAH P. P. T. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1036-1054). — Les esters peuvent être facilement identifiés en les transformant en hydrazides qui sont bien cristallisées. Comme les acides, les halogénures, les anhydrides d'acides et les nitriles peuvent être facilement transformés en esters, ils peuvent être identifiés sous forme d'hydrazides. Les amides et les urées bien que n'étant pas facilement transformées en esters subissent une double décomposition avec l'hydrate d'hydrazine en solution alcooliqqe avec formation de NH_3 et de l'hydrazide. En faisant bouillir l'hydrazide brute ainsi formée avec l'acétone ou avec C_6H_5CHO en solution alcoolique, l'hydrazone insoluble peut être facilement isolée, purifiée et identifiée. Pour l'identification des halogénures et des anhydrides d'acides, on peut aussi employer la méthode suivante: lorsque l'on fait réagir 1 molécule d'hydrate d'hydrazine avec deux molécules de l'halogénure ou de l'anhydride d'acide à température élevée, les 2 groupements aminés de la molécule d'hydrate d'hydrazine sont acylés ou arylés et il se forme des hydrazines cristallisées symétriques diacylées ou diarylées dont les points de fusion sont très nettes. Les sels de Na ou de K des acides organiques chauffés avec le sulfate d'hydrazine subissent une double décomposition et donnent aussi des hydrazines diacylées ou diarylées. La méthode de Jamieson est la meilleure méthode pour le dosage rapide de N-hydrazinique dans les hydrazides et leurs dérivés. L'auteur donne les points de fusion d'un grand nombre d'hydrazides et d'hydrazines diacylées ou diarylées.

(Anglais.)

Réaction simple et sensible de l'azote pour le laboratoire organique; EPPRECHT A. G. et HORNUNG B. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 925-927). — Dans un petit tube n'ayant pas plus de 5 mm. de large, on place quelques milligrammes de la substance à essayer, puis une couche de 5 mm. de CaO et on mélange bien. On maintient à l'intérieur du tube un anneau de platine ou de verre portant 1 goutte de ClH (1 : 1). On chauffe le tube dans une petite flamme. NH_3 formée est absorbée par ClH. On place la goutte d'acide dans un verre de montre renfermant 1 goutte de réactif de Riegler (obtenu en nitrosant la *p*-nitraniline), on neutralise ClH par addition de CaO. Il se produit alors une coloration rouge très nette. Avec un peu d'habitude, on peut déceler par cette méthode 5 γ d'azote.

(Allemand.)

Kjeldahlisation de quelques alcaloïdes en présence de catalyseurs complexes au mercure, cuivre et sélénium. I. Généralités; DREVON B. et ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 18-24). — Étude historique et comparée des divers adjuvants utilisés dans les différents essais de généralisation de la méthode de Kjeldahl. Ces adjuvants, classés en catalyseurs métalliques ayant pour fonction de diminuer le temps d'attaque et en agents élévateurs de température, ne semblent pas pouvoir être utilisés simultanément, et chaque cas particulier nécessiterait la recherche de l'adjuvant le mieux adapté. D'autre part, la question est envisagée de savoir la proportion de N réellement transformé en sel d'ammoniaque, certaines substances donnant lieu à la formation de fortes proportions d'amines et, ce qui est plus grave, de N_2 gazeux.

Kjeldahlisation de quelques alcaloïdes en présence de catalyseurs complexes au mercure, cuivre et sélénium. II. Résultats expérimentaux; DREVON B. et ROUSSIN (*J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 24-31). — Étude de la kjeldahlisation de quelques alcaloïdes des plus courants à l'aide de catalyseurs complexes au Se. L'emploi des catalyseurs complexes à base de Hg, Cu et Se pour la kjeldahlisation des alcaloïdes ne présente aucun avantage sur les autres catalyseurs. Sur les 13 substances étudiées, 4 seulement se laissent convenablement attaquer, et les rendements des autres sont très variables, quelles que soient les précautions prises pour assurer une similitude rigoureuse des conditions expérimentales. Ce qui importe le plus, c'est la température élevée atteinte au cours de l'opération.

De la détermination des halogènes dans des composés organiques par hydrogénation avec de l'hydrogène pur; SLOOF A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 110-111). — L'auteur montre que la méthode d'analyse par hydrogénation avec H_2 pur donne de bons résultats avec NH_4I pur et avec les composés organiques qui, outre I_2, renferment beaucoup d'azote.

(Allemand.)

Analyse qualitative de substances organiques par hydrogénation; SLOOFF A. et VAN DUYN D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1117-1122). — Dans les substances organiques, la recherche de N, des halogènes et du S se fait sur 3 échantillons différents. En appliquant la méthode d'hydrogénation de ter Meulen, les auteurs donnent un mode opératoire qui permet de déceler ces éléments en une seule expérience. Les vapeurs du composé organique sont hydrogénées dans un tube de quartz par H_2 en présence d'une spirale de Pt incandescente. Le mélange gazeux qui, si la substance renferme N, S et un halogène, se compose de H_2, NH_3, SH_2 et de HX passe sur une petite nacelle remplie de HONa chauffée à 400°-500° qui fixe HX et une partie de SH_2. Les gaz sortants qui contiennent encore H_2, NH, et SH_2 sont reçus dans une solution diluée de ClH qui fixe NH_3,.SH_2 qui se dégage à l'air libre peut être alors décelé.

(Français.)

Du dosage des halogènes dans les composés organiques par destruction avec du nitrate de sodium et de l'oxyde de calcium en tube scellé; WEBER A. PH. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 1104-1108). — Description d'une nouvelle méthode de dosage du Cl, Br et I dans les matières organiques par combustion de la substance à 400°-500° avec un mélange de nitrate de Na et d'oxyde de Ca dans un tube scellé rempli au préalable de CO_2. Les résultats obtenus pour l'analyse d'une vingtaine de substances sont satisfaisants.

(Français.)

Contribution à la microanalyse quantitative organique. Microdosages iodométriques de chlore, brome et soufre, fixés sur support d'argent; LACOURT et CHANG C. T. (*Bull. Soc. Chim. Belgique* 1941, **50**, 115-133). — Trois méthodes de microdosage iodométrique de Cl, Br et S fixés sur support de Ag ont été étudiées expérimentalement. Dans ces trois méthodes, la solution ammoniacale du sel de Ag est précipitée par un excès de IK en solution sulfurique. Dans la première, le précipité aggloméré à chaud est recueilli et pesé; de son poids est déduit celui du sel à doser. Dans la seconde, le précipité, séparé des eaux-mères, est oxydé quantitativement en acide iodique, que l'on titre ensuite. Enfin, dans la dernière méthode, la précipitation est effectuée par un excès connu de IK titré; après filtration, on titre l'excès de IK. Ce dernier procédé est le plus rapide et donne des résultats à 0,2 0/0 pour Cl, 1,1 0/0 pour Br et 0,4 0/0 pour S, en opérant sur des quantités de ces éléments de l'ordre du milligramme. Ceci permet de réaliser simultanément le microdosage de C, de H, des halogènes (Cl, Br) et de S sur une seule prise de substance organique de 5 mg.

L'oxydation du soufre en chimie organique. Application à son dosage dans les protéines et leurs dérivés; LEFEVRE C. et DESGREZ P. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, **1**, 341-345). — Certains dérivés organiques renfermant du soufre dans leur molécule présentent une résistance plus ou moins grande à l'oxydation par voie humide. Il est donc nécessaire de recourir à la voie ignée pour réaliser la transformation totale de ce S en sulfates et, par suite, pouvoir doser S dans les substances biologiques. On soumet la matière organique à une oxydation préalable par voie humide au moyen de Cl ou ClO_3, puis le résidu de cette oxydation est additionné de 10 à 12 0/0 du mélange: NO_3K 2 p.-NO_3Na 2 p.-Na_2O_3 1 p., qui fond vers 250° C. On maintient en fusion quelque temps, puis on chauffe jusqu'à dégagement de bulles gazeuses, on laisse refroidir, reprend par l'eau acidulée par ClH, et précipite les ions SO_4^{--} par Cl_2Ba.

L'emploi de la nitro-2-indandione-1.3 pour la séparation et l'identification des bases organiques; WANAG G. et DOMBROWSKI A. (*Ber. disch. Chem. Ges.*, 1942, **75**, 82-86). — La nitro-2-indandione-1.3, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH\text{-}NO_2$, F. 126°, forme avec les amines des sels très peu solubles ou insolubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, l'acétone, ce qui permet d'isoler et de caractériser ces amines. On a préparé les *nitroindandionates* de: *méthylamine*, F. 203°-205°, *éthyl...*, F. 202°-203°; *n-propyl...*, F. 184°-185°; *isopropyl...*, F. 205°; *n-butyl-*,

F. 147°; *isobutyl...*, F. 178°; *n-amyl...*, F. 158°; *isoamyl...*, F. 162°; *isohexyl...*, F. 155°; *n-heptyl...*, F. 149°-150°; *β-phényl-isopropyl...*, F. 193°; *cyclohexyl...*, F. 213°; *méthylènediamine*, F. 229°, *éthylène...*, F. 204°-205°, *propylène...*, F. 206°; *isobutylbenzylamine*, F. 220°; *diaminopropanol*, F. 195°; *mésidine*, F. 162°; *pseudocumidine*, F. 162°; *m-toluylènediamine sym.*, F. 166°; *naphtylène-diamines-1.2 et 1.8*, F. 179° et 216°; *naphtidine*, F. 195°; *N-méthyl-α- et β-naphtylamines*, F. 196°-199° et 177°; *o-*, *m-* et *p-chloranilines*, F. 182°, 192° et 188°; *o-* et *m-aminophénols*, F. 203°-205° et 210°; *o-*, *m-* et *p-anisidines*, F. 198°, 205° et 203°; *o-*, *m-* et *p-phénétidines*, F. 206°, 210° et 190°; *o-dianisidine*, F. 226°; *diamino-2.4-phénol*, F. 198°-200°, *p-amino-acétophénone*, F. 199°; *sulfanilamide*, F. 214°; *m-* et *p-nitranilines*, F. 182° et 175°; *acides-o-*, *m-* et *p-aminobenzoïques*, F. 189°, 212° et 213°; *o-aminobenzoate d'éthyle*, F. 197°; *méthyl-4-quinoléine*, F. 197°-198°; *isoquinoléine*, F. 187°; *diamino-2.6-pyridine*, F. 235°; *amino-2-thiazol*, F. 208°; *pyrrolidine*, F. 215°; *aziminobenzène*, F. 178°; *benzimidazol*, F. 228°.

Action du réactif de Nessler sur le sulfure d'éthyle dichloré (ypérite) et les β-chlorovinyl chlorarsines (lewisite) en milieu aqueux; Delga J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 5-8). — La présence d'ypérite ou de lewisite dans l'eau gêne la recherche et le dosage de NH_3. Les réactions observées : formation d'un précipité blanc encore visible, pour une concentration de 0,07 g. par litre dans le cas de l'ypérite et de précipités ou de colorations variables avec la concentration dans le cas des lewisites et sensibles à 0,001 0/00 d'As, permettent d'utiliser le réactif de Nessler non seulement pour l'étude de la potabilité des eaux, mais encore pour les essais toxicologiques.

Dosage de l'acide lactique et de l'acide pyruvique au moyen de l'acide périodique; Boisson R. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 240-255). — Nouvelles méthodes de dosage de l'acide lactique et de l'acide pyruvique basées sur l'oxydation par l'acide périodique. L'acide lactique en solution étendue est transformé quantitativement en aldéhyde acétique que l'on élimine de la réaction par entraînement à l'aide d'un courant d'air et que l'on dose par la méthode de Bougault et Gros dans l'iodomercurate alcalin. Pour l'acide pyruvique, on peut doser soit l'iode libéré par la réaction, soit la diminution d'acidité. Il est possible de doser ces deux acides simultanément, à condition que la quantité d'acide pyruvique soit inférieure à celle d'acide lactique.

Nouvelles réactions d'identification de la sulfamide; Rodillon G. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, **1**, 479-482). — Description de deux nouvelles réactions d'identification de la sulfamide. La première est basée sur la formation instantanée d'une coloration orangée rouge par addition à quelques cm^3 de solution aqueuse de sulfamide de son demi-volume de réactif à l'hypobromite. Cette réaction permet de déceler des traces de sulfamide en solution. La seconde réaction est basée sur l'action de la chaleur sur le produit sec. Il se produit toute une série de colorations se succédant au cours du chauffage progressif et permettant de caractériser de façon absolument spécifique la sulfamide.

Titrage potentiométrique d'huiles de germes de blé; Karrer P. et Keller H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 617-618). — Application de la méthode de titrage potentiométrique à Cl_3Au de Karrer et Keller (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 939-1161) à des huiles de germes de blé et à leur insaponifiable. L'huile dissoute dans C_6H_6 est ajoutée à l'alcool. La présence de C_6H_6 entraîne l'impossibilité d'avoir en solution une quantité d'eau suffisante pour le titrage, on augmente alors la conductibilité de la solution benzoalcoolique par addition de Cl Li.

(Allemand.)

La détermination de l'aneurine et des phosphates d'aneurine dans la levure; Westenbrink H. G. K., Van Dorp D. A. et Gruber M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 185-198). — La détermination de l'aneurine et de ses esters phosphoriques dans la levure présente de nombreuses difficultés. La plupart de ces difficultés proviennent de la présence, spécialement dans les levures hautes, d'une phosphatase très énergique qui transforme les phosphates d'aneurine en aneurine lorsqu'on ne prend pas la précaution d'inhiber son action. De plus, le pyrophosphate d'aneurine peut être transformé en orthophosphate d'aneurine par une ébullition de quelques minutes avec ClH 0,1 *n*. On a trouvé en outre une levure à laquelle il était impossible d'appliquer la méthode au thiochrome dans laquelle les phosphates de thiochrome sont déterminés en mesurant la fluorescence de la couche aqueuse, car elle renfermait une substance présentant une forte fluorescence bleue en solution alcaline. Cette substance n'est pas extractible par l'isobutanol et est très sensible à l'oxydation par $Fe(CN)_6K_3$. Cette sensibilité est si grande que cette substance ne peut pas être un phosphate de thiochrome. Les auteurs donnent des procédés d'une application générale qui permettent d'éviter les erreurs résultant de ces difficultés pour le dosage de l'aneurine libre (méthode au thiochrome), de l'aneurine totale (méthode au thiochrome), du pyrophosphate d'aneurine (méthode manométrique) et de la somme du pyrophosphate et de l'orthophosphate d'aneurine (méthode au thiochrome). Toutes les levures étudiées semblent contenir de l'aneurine libre. A l'exception d'une levure qui avait été desséchée à chaud dans un cylindre tournant, elles contiennent toutes des quantités de pyrophosphate d'aneurine supérieures à celles d'aneurine libre. Il ne semble pas que la levure fraîche ou sèche contienne de l'orthophosphate d'aneurine. Aussi les auteurs estiment que pour les analyses courantes, on peut omettre la détermination du pyrophosphate d'aneurine par la méthode manométrique et admettre que la somme des phosphates d'aneurine trouvée par la méthode au thiochrome est égale à la quantité de pyrophosphate d'aneurine présent. Le fait que l'on trouve de l'aneurine libre et pas de pyrophosphate d'aneurine prouve que l'aneurine existe originairement dans la levure et ne se forme pas à partir du pyrophosphate d'aneurine pendant le séchage et l'extraction.

(Anglais.)

Sur le dosage de l'atropine et de l'hyoscyamine à l'état de silicotungstates; Vallery L. (*C. R.*, 1942, **214**, 171-173). — La formule des silicotungstates d'atropine et d'hyoscyamine est identique à la formule générale des silicates d'alcaloïdes donnée par M. G. Bertrand, soit 1 molécule d'acide pour 4 molécules d'alcaloïde. Dans des conditions rigoureusement fixées, une relation linéaire entre le poids d'acide silicotungstique anhydre obtenu après calcination et le poids d'alcaloïde mis en expérience peut être utilisée au dosage de l'atropine et de l'hyoscyamine. Avec une autre valeur des constantes figurant dans l'expression, celle-ci reste encore valable pour le dosage de l'aconitine.

Action d'un réactif iodo-cuivreux sur les alcaloïdes. Réactions de précipitation et réactions colorées; Peronnet M. et Guenin J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, **1**, 142-147). — Le réactif iodo-cuivreux préparé par action de 30 gouttes d'une solution de SO_4Cu cristallisé à 7,5 0/0 sur 50 g. d'une solution à 30 0/0 de INa cristallisé, utilisé pour la détection de l'ypérite en solution aqueuse donne des combinaisons insolubles avec la plupart des alcaloïdes. La recherche du sulfure d'éthyle dichloré, ou ypérite, dans l'eau, n'est donc possible que si la réaction est suivie de l'identification du sulfure d'éthyle β.β' diiodé formé : petits prismes incolores, F. 62° C. Ce réactif donne avec l'éphédrine et avec l'ésérine ou ses sels des colorations caractéristiques, mais ne donne rien avec les glucosides ou les barbituriques

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Dosage titrimétrique du galactose et du lévulose dans l'urine; Gohr H. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 374-377). — On élimine les produits réducteurs de l'urine, (autres que le galactose et le lévulose) par traitement avec du charbon et de l'alcool et l'on filtre. Le filtrat est chauffé avec une quantité déterminée de ferricyanure de K en présence de CO_3Na. L'excès de ferricyanure est titré iodométriquement d'après Lenssen et Mohr.

Dosage du glucose en présence de fructose et de saccharose; Yoshida T. et Yamafuji K. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 295-301). — Le dosage iodométrique du glucose est possible spécifiquement en présence de fructose et de saccharose.

Microdosage photométrique de l'allantoïne en solutions pures et dans l'urine; Florkin M. et Duchateau-Bosson G. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 5-9). — Dosage basé sur la transformation (hydrolyse enzymatique ou alcaline) de l'allantoïne en ac. allantoïque et urée et photométrie de la réaction de Fosse-Schryver.

Dosage de la valine et de la leucine dans les matières protéiques; Fromageot C. et Mourgue M. (*Enzymolog.*, 1941, **9**, 329-336). — Modification de la méthode de Fromageot et Heitz (*Enzymolog.*, 1939, **6**, 258) basée sur la désamination des valine et lencine, oxydation chromique directe et sous pression — produisant de l'acétone la première à partir de la valine, la seconde à partir de la leucine — et dosage de l'acétone résultant de cette dernière opération. Erreur relative ± 5 0/0. Application à l'édestine (valine = 5,70 0/0, leucine = 7,31 0/0), à la caséine (valine = 7,0 0/0, leucine = 12,07 0/0) à une globine humaine (valine = 10,1 0/0, leucine = 17,7 0/0).

Dosage de la cocarboxylase et de l'aneurine. Une micromodification de la méthode d'Ochoa et Peters; Westenbrink H. G. K. (*Enzymolog.*, 1940, **8**, 97-107). — Établissement d'une microméthode permettant de doser 0,00005 γ de cocarboxylase (aneurinepyrophosphate) et 0,0005 γ d'aneurine, basée sur le même principe que celle d'Ochoa et Peters (décarboxylation de l'ac. pyruvique par la levure lavée par des sol. alcalines en présence de $MgCl_2$ activée par la cocarboxylase et, à une concentration optima, par l'aneurine). Diverses souches de

levure privées de cocarboxylase et d'aneurine par lavage avec des sol. alcal. de phosphates ne présentent pas la même sensibilité à la cocarboxylase en l'absence d'aneurine et à l'aneurine en présence de cocarboxylase. L'aneurine est pratiquement inefficace en l'absence de cocarboxylase. L'acétylaneurine a un effet égal à la moitié de celui de l'aneurine.

Méthode simple de dosage de l'aneurine dans l'urine par la technique au thiochrome; RITSERT K. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 446-449). — L'auteur élimine la fluorescence propre de l'urine en traitant ce liquide par ClH à chaud et en l'épuisant ensuite avec du butanol.

Dosage de la vitamine C dans l'urine; ARMENTANO L. (*Klin. Woch.*, 1940, **19**, 399-401). — Dans le dosage de l'acide ascorbique par le bleu de méthylène on rencontre plusieurs sources d'erreurs. Pour les éviter, il importe que le *p*H du milieu, dans lequel la réaction a lieu, soit déterminé d'une façon bien rigoureuse. Cette condition étant même bien remplie, le pouvoir réducteur de la vitamine C vis-à-vis du bleu de méthylène dépend beaucoup du système employé comme tampon. C'est le tampon à l'acétate qui donne les meilleurs résultats. Les ions Fe et Cu troublent beaucoup la réaction entre le bleu de méthylène et l'acide ascorbique. Le pouvoir réducteur de 0,1 mg de ce dernier est presque totalement inhibé par 0,1-0,2 cm³ de solution de SO_4Cu à 1 0/0. Les réactifs employés doivent donc être rigoureusement exempts de ces ions. L'urine contient également des produits (tel que l'urochrome B) qui neutralisent le pouvoir réducteur de l'acide ascorbique, amenant ainsi des déficits dans les dosages pouvant atteindre jusqu'à 30 0/0.

Remarques sur la méthode de dosage de l'adrénaline d'après Whitehorn; EICHLER O. et NOACK Ch. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 503-504). — Au cours du dosage de l'adrénaline par la méthode de Whitehorn, les multiples lavages de l'acide silicique par SO_4H_2 amènent des pertes d'adrénaline de 20-30 0/0. Les acides trichloracétique et métaphosphorique ne conviennent pas à la déprotéinisation. La méthode n'est d'ailleurs pas applicable à tous les organes, les pertes étant particulièrement importantes avec les surrénales.

A propos de la question du dosage de la prothrombine; DONHOFFER S., GREINER H. et MESKO K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 87-89). — A l'aide d'expériences de coagulation sur du plasma débarrassé de la prothrombine, les auteurs montrent que dans la méthode de dosage de la prothrombine selon Quick et Dam, en dehors de la teneur en prothrombine, il existe encore d'autres facteurs qui, après élimination de la thrombine, peuvent retarder la coagulation.

Détermination de la cocarboxylase et de l'aneurine. Une micromodification de la méthode de Peters et Ochoa; WESTENBRINK H. G. K. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1940, **23**, 195-211). — Tous les résultats d'Ochoa et Peters ayant trait à la stimulation de l'action de la cocarboxylase par l'aneurine libre ont été confirmés. A l'aide de la technique du « plongeur cartésien » (cartesian diver) de Linderstrom-Lang, l'auteur a établi une micro-méthode qui permet la détermination d'environ 0,00005 γ de cocarboxylase et d'environ 0,0005 γ d'aneurine dans un mélange de ces deux composés. Lorsque différentes sortes de levures sont débarrassées de la cocarboxylase et de l'aneurine par lavage avec des solutions de phosphates alcalins, elles présentent de grandes différences de sensibilité à la cocarboxylase, en l'absence d'aneurine, et à l'aneurine en présence de cocarboxylase. En l'absence d'aneurine, les 2 sortes de levure de brasserie étudiées sont beaucoup plus sensibles à la cocarboxylase que les levures de boulangerie étudiées. La méthode de lavage a une grande influence sur la sensibilité à l'aneurine. Lavées d'une façon convenable, toutes les levures additionnées de Mg et de cocarboxylase sont sensibles à l'aneurine. Un lavage à 30° diminue la sensibilité à l'aneurine. L'aneurine est presque sans action en l'absence de cocarboxylase, mais l'action de l'aneurine est décelable même avec de très faibles quantités de cocarboxylase. L'acétylaneurine a environ la moitié de l'effet stimulateur de l'aneurine libre.

(Anglais.)

Recherches sur la détermination de la vitamine B_1 dans divers aliments par la méthode au thiochrome; ARIYAMA H., HOSINO R. et NAKAZAWA Y. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **17**, 5). — Les substances alimentaires sont extraites par H_2O ou l'alcool à 50°. Les solutions filtrées sont concentrées sous vide puis après avoir été traitées par l'éther, elles sont laissées en contact 24 heures avec une certaine quantité de diastase de Kasiwagi à 45°. Les solutions sont alors agitées avec de l'argile acide purifiée. L'argile est recueillie, lavée et séchée, puis traitée par $Fe(CN)_6K_4$ en solution alcaline. La vitamine B_1 est transformée en thiochrome. La teneur en vitamine B_1 est obtenue en comparant la fluorescence bleue donnée par la solution de thiochrome dans l'iso-butanol en lumière ultra-violette, avec une solution étalon de vitamine B_1 pure à l'aide du colorimètre de Duboscq. Les auteurs donnent les résultats obtenus pour un certain nombre de denrées alimentaires.

(Anglais.)

Sur la détermination colorimétrique de la vitamine B_1; SAKURAI Y., INAGAKI T. et OMORI S. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 79). — Le procédé décrit par Prebluda et Melnick qui comporte l'emploi de *p*-aminoacétophénone diazotée comme réactif pour le dosage de la vitamine B_1 est simplifié en concentrant la vitamine B_1 dans l'extrait par adsorption sur l'argile acide.

(Anglais.)

Nouvelle communication sur le dosage de l'amylase dans l'orge; MYRBACK K. et ORTENBLAD B. (*Enzymolog.*, 1940, **9**, 43-52). — Réfutation de critiques faites par divers auteurs à la méthode de MYRBACK.

Dosages de la folliculine dans les comprimés du commerce; KOLL W. et KULZ F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 505-520). — Les auteurs ont contrôlé la teneur en folliculine de 13 préparations commerciales. Dix de ces préparations avaient une teneur en hormone à peu près conforme à la valeur déclarée (à 30 0/0 près).

Dosage de l'œstrone dans les comprimés du commerce; HEUBNER W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, **193**, 521-529). — Recherches du même ordre que celles des auteurs précédents. Description de la méthode du dosage biologique des comprimés de folliculine.

BIBLIOGRAPHIE

Tables annuelles de constantes et données numériques.

Fascicule 33. — *Acoustique*, par A. PROCA et E. BAUMGART; *Diffusion et osmose*, par H. R. BRUINS.

Fascicule 34. — *Cryométrie. Ebulliométrie*, par W. SWIETOSLAWSKI, M. LAZNIEWSKI et J. POMORSKI.

Fascicule 35. — *Effet Zeeman*, par P. JACQUINOT et R. FORTRAT.

Fascicule 36. — *Ionisation. Emission thermoionique. Potentiels critiques*, par E. BAUER et M. SURDIN. — *Rayons électroniques*, par M. ROUAULT et P. AUGER.

Fascicule 37. — *Adsorption*, par H. S. TAYLOR et J. F. WOODMAN.

Fascicule 38. — *Vitesse de réaction*, par R. O. GREFFITH, MAC KEOWN et W. S. SHUTT.

HERMANN et Cie, Éditeurs, Paris, 1941.

Malgré les difficultés actuelles, les *Tables Annuelles de constantes et de données numériques* continuent la publication de leurs recueils de constantes. Les fascicules ci-dessus viennent compléter heureusement la série des fascicules antérieurement parus. Leur rédaction, confiée à des spécialistes justement réputés, est la meilleure garantie de la sûreté des indications qu'ils renferment. Chaque fascicule est précédé d'un chapeau où se trouvent rassemblées les notations uniformément adoptées et les résumés des méthodes de déterminations qui ont été mises en œuvre pour mesurer les constantes mentionnées.

Un classement rationnel facilite la lecture et les recherches des données numériques. Quelques figures ou graphiques reproduisent les lois de variations importantes. La présentation particulièrement soignée et la composition typographique extrêmement claire diminuent l'effort des utilisateurs.

Il convient de féliciter les *Tables annuelles de Constantes et données numériques* de la poursuite de leur œuvre de longue haleine dont l'utilité incontestable se manifeste chaque jour davantage dans les travaux de science pure et appliquée. Il est hautement désirable que cette tâche puisse être continuée méthodiquement et que l'aide des pouvoirs publics permettent la mise à jour rapide des chapitres non encore publiés tout en assurant la publication régulière des données récentes dans les chapitres déjà parus. G. C.

I. Manuel d'Analyse chimique qualitative, par Henri MATHIEU, chargé d'Enseignement pratique à la Sorbonne. Deuxième édition revue et corrigée. Un volume, 548 pages, 26 figures, 105 francs. Paris, Masson et Cie, 1942.

II. Manuel d'Analyse chimique volumétrique, par Henri MATHIEU, chargé d'enseignement pratique à la Sorbonne. Deuxième édition revue et corrigée, un volume 408 pages, 31 figures, 75 francs. Paris, Masson et Cie, 1942.

M. Mathieu avait, en 1934, publié un *Manuel d'Analyse chimique qualitative et quantitative* à l'usage des étudiants dont le succès s'est rapidement affirmé et qui est

maintenant épuisé. Cet ouvrage reparaît en deuxième édition, scindé en deux volumes, l'un, consacré à l'analyse qualitative, l'autre à l'analyse volumétrique. L'auteur a considérablement augmenté sa première édition en tenant compte des suggestions qui lui avaient été faites, mais en gardant la forme de présentation particulièrement nette, concise et pratique qui l'avait fait apprécier.

Le volume d'*Analyse qualitative* comporte deux cents pages supplémentaires. Après avoir décrit le matériel utilisé en analyse, les réactifs et la marche générale dans la recherche des métaux, l'auteur examine la recherche des cations en suivant l'ordre classique des six groupes analytiques. La recherche des métaux rares est étudiée à part en fin de chapitre. Un chapitre est consacré à la recherche des acides, un autre à l'analyse des substances solides et un dernier chapitre à l'élimination des phosphates. Il convient de noter que l'exposé des réactions complémentaires est fortement accru, les réactions organiques sont indiquées en supplément. Divers éléments, dont le platine, sont traités plus en détail. De nombreux tableaux permettent de se faire une idée d'ensemble et comparative des caractères des divers cations et anions.

Le volume d'*analyse volumétrique* comporte également de nombreuses additions. Cinquante pages supplémentaires sont consacrées à la cyanoargentimétrie et à la mercurimétrie. Dans les anciens chapitres : alcalimétrie, acidimétrie, manganimétrie, iodométrie, argentimétrie, cuprométrie, des nouveautés ont été introduites : l'indice d'iode, le dosage des matières grasses, le microkjeldahl par exemple, mais l'auteur tenant à conserver à son ouvrage son caractère de livre d'enseignement a éliminé toutes les méthodes non encore parfaitement au point.

Comme dans la première édition, chaque protocole de dosage figure sur une seule page, ce qui permet à l'étudiant d'avoir l'ensemble de la méthode sous les yeux au cours des travaux pratiques. Les calculs en normalité et en titres moléculaires sont séparés au lieu d'être imbriqués, ce qui accroît la clarté de l'exposé. L'auteur a développé les remarques judicieuses qui sont un attrait de son livre. Aussi malgré l'aridité des sujets traités, l'ouvrage se lit facilement et bien qu'il soit destiné aux étudiants, il n'y a aucun doute que de nombreux chimistes avertis le parcoureront et même l'utiliseront avec profit. Pour les étudiants de licence, il continuera d'être le guide recherché des travaux pratiques d'analyse comme au cours des années précédentes.

Dans un tel manuel, la présentation typographique joue un rôle de première importance en facilitant la lecture et en mettant en relief les titres, termes ou parties d'exposés qui doivent accrocher l'attention du lecteur. Il convient de féliciter la maison d'édition d'avoir si bien compris et traduit les désirs de l'auteur. La netteté d'impression de ces Manuels d'analyse chimique dont la qualité didactique n'est plus à vanter sera l'un des facteurs de leur réussite. G. C.

Verbindingen Afgeleid van Cyclohexylnitramine en Cyclohexyloxaminezuur (Thèse), par K. A. de Vriès; 1 vol. in-8°, 123 p.; Drukkerij « Luctoret Emergo », Leyde, 1941.

En 1877, K. Mertens, ayant fait réagir de l'acide azotique fumant sur de la diméthylaniline, obtint un composé à p. f. 127°, mais qui ne put être analysé que six ans plus tard par von Romburgh : il apparut alors qu'on se trouvait en présence d'une tétranitrométhylaniline, à savoir la 2.4.6-trinitro-N-méthyl-N-nitraline (tétryl). On ne connaissait pas encore, à cette époque, de nitramine, c'est-à-dire un corps semblable, dans lequel un groupe mixte se trouve lié à l'atome d'azote; par la suite, on en a préparé en grand nombre. Les nitramines primaires ne peuvent être obtenus par nitration directe des amines : il est nécessaire de protéger au préalable le groupe amino contre l'action oxydante de l'acide azotique, en faisant réagir des esters chloroformiques ou oxaliques. Les amides ainsi obtenues sont ensuite transformées par nitration en nitramides, lesquelles, par action d'ammoniaque, sont scindées en examide et en nitramine.

L'auteur décrit la préparation des esters méthylique et éthylique de l'acide cyclohexyloxaminique et les produits obtenus ensuite par la méthode indiquée, puis il étudie la nitration d'un certain nombre d'entre eux. Il étudie également l'action de l'hydrogène sur l'ester éthylique de l'acide susdit.

Six conférences sur l'organisation du travail.

L'Organisation Scientifique du Travail vient de faire l'objet d'une série de six conférences aux séances du Comité National de l'Organisation française, sous les titres :

— L'organisation scientifique : la préparation du travail, par M. Jean Chevalier (analyse du travail, chronométrage, normalisation des temps, programme de fabrication, planning, nécessité et intérêt de la préparation).

— Normalisation des temps de travail ou temps élémentaires, par M. Georges Rimond (détermination des conditions et du temps de travail, exemples de bases de calcul pour le chariotage et le tournage).

— Lutte contre le gaspillage de la pensée, par M. Robert Satet (concentration de la pensée, manière de faciliter la tâche du personnel par des instructions nettes et précises, etc.).

— Le réapprovisionnement des stocks et la régulation du travail, par M. Georges Bequart (réapprovisionnement des stocks, quantités à mettre en œuvre, régulation du travail et maximum de rapidité compatible avec le meilleur rendement).

— Le prix de revient, par M. Danty-Lafrance (éléments de calcul : matières directes, main-d'œuvre directe, frais généraux proportionnels et frais fixes, frais de fabrication et de vente, etc.).

— Organisation du travail et organisation sociale, par M. H. Dubreuil (nécessité d'élaborer une organisation du travail qui élimine les conflits dès leur origine, méthodes préventives consistant notamment à étendre le champ d'application de l'organisation scientifique du travail du plan purement technique au plan humain).

Ces conférences ont été reproduites dans une brochure de 100 pages (format 14 × 24) que l'on peut se procurer au C.N.O.F., 57, rue de Babylone, Paris (7e), C.C.P. Paris 865.52, au prix de 40 francs.

Organisation du Travail et actualité.

Quatre intéressants exposés sur l'Organisation Scientifique du Travail ont été prononcés à la séance d'ouverture de l'École d'Organisation Scientifique du Travail sous les titres :

L'Organisation scientifique du Travail et deux questions d'actualité.

Claude Bernard et la méthode scientifique.

L'effort humain à travers les âges.

Points de vue à envisager pour organiser une entreprise.

Ces textes, reproduits dans une brochure (13×21) de 84 pages, sont complétés par des extraits de l'ouvrage du grand savant Henry Le Chatelier : *De la méthode dans les sciences expérimentales.*

Cette brochure sera envoyée gracieusement à ceux de nos lecteurs qui la demanderont de notre part à l'E.O.S.T., 57, rue de Babylone, Paris.

Cours de chimie générale à l'usage des élèves de Mathématiques spéciales; par Brun et Jockey Gauthier-Villard, Paris, 1941, 243 p., 65 f.

Les auteurs qui ont déjà publié un cours sur la chaleur pour la classe de spéciales viennent de faire paraître un cours de chimie générale, destiné à cette classe, où se retrouvent toutes les qualités de clarté et de précision tant appréciées dans le livre précédent.

L'ouvrage comporte quatre parties. En outre, trois notes rejetées à la fin donnent des renseignements sur des questions qui ne sont généralement que peu développées dans les livres d'enseignement (procédés d'analyse immédiate;— évolution spontanée d'un système chimique; — notions de photochimie).

La première partie contient d'abord des notions de cristallographie puis on passe de suite à la discontinuité de la matière. L'existence de la molécule et de l'atome est alors posée en principe; les chapitres qui suivent en développent les conséquences. En particulier, les lois pondérales ne sont plus considérées que comme « des corollaires de ce principe » et « leur intérêt en est bien diminué » (la simplicité des rapports dans les lois de Dalton et Richter n'est d'ailleurs pas une conséquence de l'existence des atomes).

L'hypothèse d'Avogadro est également posée en principe. Enfin les propriétés des masses atomiques et moléculaires (Dulong et Petit-Raoult...) sont développées dans les divers chapitres.

La seconde partie comporte seulement la valence et l'étude de la structure atomique. Les programmes actuels font intervenir les hypothèses sur la constitution des atomes et les auteurs en ont donné un bref résumé qui sera bien suffisant pour la plupart des candidats.

La réaction chimique formera la troisième partie — les chapitres y sont successivement la thermochimie — la cinétique chimique (avec la catalyse) — étude qualitative et quantitative des équilibres.

En particulier, l'étude quantitative en milieu homogène est fortement développée pour deux exemples classiques (acide iodhydrique-pentachlorure de phosphore).

Pour terminer cette étude, l'exemple de la synthèse industrielle de l'ammoniac montre comment le temps intervient *en pratique* et quelle est alors l'importance du catalyseur.

Enfin la dernière partie contient l'étude des fonctions (acide-base-sel) et la théorie des ions (avec ces diverses applications, en particulier le p_H).

L'ensemble donnera aux candidats des idées nettes sur la tendance actuelle des travaux qui s'appuient de plus en plus sur des recherches « d'ordre physique » et facilitera leurs études par la présence des nombreux exercices qui terminent les divers chapitres.

Die Chemie des Thiophens (Wissenschaftliche Forschungs berichte, Band 53), par W. Steinkopff : 1 vol. 15, 5 × 22, VIII, 232 p., 1 fg. : Th. Steinkopff, édit., Dresde et Leipzig, 1941, br., 13,50 rmk : rel., 14,63 rmk.

Étant donné que depuis 1888, date à laquelle V. Meyer, qui découvrit le thiophène, fit paraître son ouvrage, *Le groupe du thiophène*, aucune monographie n'a été

publiée sur ce chapitre de la chimie organique, l'auteur a pensé qu'il était intéressant de rassembler en un ouvrage tout ce qui concerne la chimie du thiophène et de ses dérivés. Travaillant depuis trente ans sur cette question, il était tout particulièrement indiqué pour écrire cette mise au point de son ouvrage, doté d'une bibliographie très abondante, constituera une documentation de premier ordre pour tous ceux qui s'intéressent à ce domaine de la chimie.

Kolorimetrische Analyse, par B. LANGE, 1 vol. 15,5 × 22, XX-448 p., 76 fig., 21 tabl. : Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin, 1941, br. 10,50 rmk.

On sait le développement de plus en plus grand que prennent les méthodes colorimétriques en analyse chimique : l'auteur de ce livre s'est proposé de nous les exposer, ainsi que leurs principales applications.

Le premier chapitre est consacré à la technique. Après avoir rappelé brièvement le principe des appareils visuels, l'auteur insiste sur l'emploi de la cellule photoélectrique « l'œil électrique », et décrit les principaux modèles d'appareils utilisés; universel, micro-spectrocolorimètre, etc...

Les chapitres II et III ont respectivement pour objet les méthodes de recherche des substances inorganiques et organiques, l'auteur indiquant dans chaque cas la suite des opérations à effectuer pour arriver au résultat; le chapitre IV est consacré à l'application de la colorimétrie à la chimie physique et en particulier à la détermination du p_H; dans le chapitre V, il étudie les applications à la médecine et à la biologie; on y trouvera en particulier l'exposé des nouvelles méthodes appliquées à la recherche des vitamines. Enfin, dans le dernier chapitre sont donnés quelques exemples d'applications à l'analyse des substances alimentaires.

On ne saurait trop faire l'éloge de ce livre qui répond en quelque sorte à un besoin; rédigé par un spécialiste, à qui l'on doit d'ailleurs un photocolorimètre universel, ce traité est très bien présenté et permet au profane de s'initier à l'application de ces méthodes les plus fécondes, grâce aux explications très claires données par l'auteur tant sur l'emploi des appareils que sur le choix et le dosage des réactifs à utiliser. La lecture est facile, et ne nécessite pas une connaissance approfondie de la langue allemande, aussi cet ouvrage a-t-il sa place dans toute bibliothèque de laboratoire d'analyse où il rendra les plus grands services.

Le bois, matière première de la chimie moderne. Études de synthèse et de documentation. *L'Actualité technique*, Dunod, édit., Paris, 1942, 1 vol. 135 pages, 52 francs, par M. A. GUILLEMONAT, agrégé des Sciences physiques, docteur ès sciences, préface de M. G. Dupont, professeur à l'École Normale supérieure.

Du fait des difficiles circonstances actuelles, le bois a pris une importance considérable comme matière première dans un grand nombre de fabrications industrielles. Toutefois sa constitution est loin d'être parfaitement connue, plus particulièrement celle d'un des deux constituants fondamentaux, la lignine, dont le mode d'association avec l'autre, la cellulose, a donné lieu à de multiples controverses.

M. Guillemonat, dont les travaux sur la lignine et le liège sont fort appréciés, a réuni dans ce petit ouvrage ce qu'il est essentiel de connaître pour aborder la chimie du bois. Il fournit en outre un aperçu très condensé, mais très complet des principales industries faisant appel au bois comme matière première.

La première partie de l'ouvrage forme une introduction consacrée à la morphologie du bois. La deuxième partie étudie la cellulose et la lignine et les constituants secondaires hemicelluloses, polysaccharides, pectines. Une troisième partie est consacrée aux constituants particuliers : résines, essences, tanins, matières colorantes, constituants divers. Dans une quatrième partie l'auteur passe en revue les méthodes d'analyse du bois et plus particulièrement les procédés de dosage de la cellulose, des polysaccharides et de la lignine. Enfin la 5e et la dernière partie traite des industries dérivées du bois : carbonisation, hydrolyse et obtention de l'alcool, pâtes à papier, soies artificielles, explosifs, films, extraction des tanins, fusion alcaline.

Une bibliographie importante termine cet ouvrage. Elle est fournie sous une forme qui mériterait d'être généralisée, car, outre la référence de l'article ou de l'ouvrage cité, elle donne en un court extrait les faits importants qui y sont étudiés.

Cet ouvrage, qui fait partie de la nouvelle collection l'*Actualité Technique*, éditée par Dunod, constitue un ensemble dont on appréciera la concision et la clarté d'exposition.

G. C.

Lehrbuch der organischen Chemie, par W. LANGENBECK, 1 vol. 537 p., 3eédit.' 1942, Verlag von Th. Steinkopff, Dresde et Leipzig.

L'ouvrage est conçu sur un plan qu'à notre connaissance aucun auteur français n'a encore suivi. Après les généralités habituelles (16 pages) sur le domaine de la chimie organique, l'isolement, l'analyse, la constitution des substances organiques et la recherche bibliographique dans cette discipline, un premier livre (225 pages) est consacré aux combinaisons simples. Cet exposé est rédigé en suivant l'ordre le plus fréquemment adopté : série acyclique, série aromatique, série hétérocyclique; le programme ainsi traité est intermédiaire, pour nos étudiants, entre celui du P.C.B. et celui du certificat de licence en chimie générale. Le second livre d'importance sensiblement égale (284 pages) est plus spécialement une chimie organique biologique, sauf quelques chapitres relatifs au caoutchouc, aux colorants artificiels; il comprend cinq grandes parties : glucides, protides, dérivés isoprèniques (y compris stérols, acides biliaires, hormones sexuelles), matières colorantes, alcaloïdes.

Dans tout l'ouvrage se révèlent les soucis de clarté, de précision, de schématisation pour faciliter l'effort de mémoire, de modernisation qui tient compte dans la mesure du possible des acquisitions les plus récentes. Çà et là quelques références, sans exagération de leur nombre, dans le but d'entraîner le futur étudiant en doctorat à la lecture des mémoires originaux; dans l'esprit de l'auteur en effet, l'élève doit assimiler les connaissances du premier livre avant d'entreprendre un travail de thèse et mener de concert l'étude du second avec ses recherches expérimentales. Comme le font pressentir les propres recherches du professeur Langenbeck, une large part a été faite aux processus catalytiques dont l'importance apparaît chaque jour plus grande en chimie organique et en biochimie.

La table alphabétique auteurs-matières est suffisamment détaillée : on y signale cependant l'oubli du nom de Marcellin Berthelot. La présentation est impeccable et cette troisième édition est assurée du même succès que les deux précédentes publiées il y a si peu de temps, en 1938 et en 1940.

R. D.

Gasanalytische Praktikum (Pratique de l'analyse des gaz); par G. WAGNER. — 1 volume de 120 pages, 59 figures, édité chez F. Deuticke. Vienne 1942.

En rédigeant le présent guide pratique d'analyse des gaz, l'auteur s'est proposé d'une part, d'inculquer aux étudiants les principes essentiels de l'analyse des gaz, d'autre part de réunir pour les ingénieurs déjà dans l'industrie les principales méthodes qu'ils pourront avoir à utiliser.

La première partie de l'ouvrage (la plus réduite : 30 pages) est consacrée à un rappel des lois générales des gaz, à l'exposé des méthodes qui caractérisent leur manipulation : prélèvement, déplacement, mesure, et à la description des appareils employés.

Dans la deuxième partie, dite spéciale, l'auteur indique pour les principaux gaz : leurs caractéristiques physiques et leurs modes d'identification, puis il décrit avec soin leurs procédés particuliers de dosage. On y trouve également quelques renseignements sur la détermination des poids moléculaires, des pouvoirs calorifiques, etc., et sur la microanalyse.

Ce livre, bien présenté, fait état de travaux très récents, il sera certainement consulté avec intérêt et profit. Sa lecture soulève toutefois deux remarques.

Bien que l'auteur cite le mercure comme le liquide de manipulation de choix en analyse des gaz, dont l'emploi est indispensable pour l'exécution précise de certains dosages, il passe complètement sous silence la méthode d'analyse générale sur la cuve à mercure. Il est vrai qu'il insiste tout spécialement sur le danger que présente précisément cette manipulation du mercure..., l'importance qu'il attache aux risques d'intoxication par les vapeurs de cet élément dans les laboratoires d'analyse de gaz semblent toutefois nettement exagérée.

On est d'autre part surpris de ne pas trouver parmi les noms des pionniers de la gazométrie et de l'analyse des gaz, cités dans l'historique, celui de Lavoisier. Il suffit de relire dans le « Traité élémentaire de chimie » de celui-ci, le chapitre « de la gazométrie ou de la mesure du poids et du volume des substances aériformes » pour constater que c'est l'illustre savant français qui a jeté les bases de cette partie de la chimie.

H. GUÉRIN.

Sur les thioglycérines et quelques combinaisons soufrées voisines ; par SJÖBERG (B.). — (Uber Thioglycérine und einige verwandte Schwefelverbindungen), 1 volume broché de 122 pages. Dissertation inaugurale, Lund, 1941.

L'auteur décrit la préparation de quelques combinaisons soufrées : thioglycérines et propylmercaptans hydroxysubstitués. Les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des mercaptans sont les suivantes : 1° Réaction entre un composé halogéné et un sulfhydrate ou un disulfure alcalin avec réduction ultérieure; 2° réaction entre un composé halogéné et le thioacétate de potassium; 3° addition d'hydrogène sulfuré et d'acide thioacétique à un composé à chaîne oxyéthylénique ; 4° addition d'acide acétique à un composé non saturé. Par fixation d'acide acétique sur un composé oxyéthylénique, on obtient un hydroxymercaptan acétylé qui conduit au mercaptan par hydrolyse. La décomposition en liqueur alcaline au γ-chloro-β-hydroxymercaptan a permis d'obtenir un sulfure à chaîne fermée, le sulfure d'oxytriméthylène. Les hydroxymercaptans se condensent avec l'acétone en présence d'anhydride phosphorique en donnant des composés bien définis. Les principales propriétés physiques des composés nouveaux préparés ont été déterminées avec soin.

E. CATTELAIN.

Rodillon (G.)... 337
Rogener (H.)... c.p.91
Rogowski (F.)... c.p.83
Rohdewald (M.). 323
Rohmann (C.)... 298
Rohmer (R.).... c.p.92
Rommel (O.).... c.p.89
Rondoni (P.).... 326
Rosenkranz (G.) 304
Rossi (C.)..... c.p.102
Rotger (H.).... c.p.89
Roth (W.-A.).... c.p.93, c.p.90
Rouault (M.)... 338
Rouch (J.)..... 287
Rousset (A.).... c.p.87
Roussin..... 336
Rovira (S.)..... 291
Ruggli (P.). 295, 296, 313
Rupe (H.)..... 313
Ruzicka (L.) 303,304, 305
Rynearson (E.). 329
Sabetay (S.).... 291
Sah (P.-P.-T.)... 333,336
Saker (G.)..... 329,333
Sakurai (Y.).... 328,338
Salmon-Legagneur (F.).... 296
Salomonsen (E.). 335
Sander (E.)..... 331
Sannié (C.)..... 314
Sanpau (H.)..... c.p.82
Sasaki (H.)..... 329
Sbarsky (B.)..... 319
Schaber (E.-F.). 330
Schachowsky (Th.)..... c.p.102
Schaeffer (K.-H.) 333
Schairer (E.)... 330
Schaffzman..... c.p.99
Scheibe (G.).... c.p.84
Schellenberg (H.)..... 303
Schiebold (E.).. c.p.88
Schinzel (M.)... c.p.84
Schirm (M.)..... 289
Schlappi (V.).... 331
Schlechter (M).. 327
Schmellenmeir (H.)..... c.p.98
Schmid (E.-H.).. 361
Schmid (G.)..... c.p.89, c.p.90, c.p.97, c.p.90
Schmidt (F.).... c.p.84
Schmidt (P.-W.). 332
Schmidt (W.).... 290
Schmitt (J.). 295, 302, 305, 308
Schneider (A.).. c.p.99
Schneider (I.)... c.p.90
Scholz (C.)..... 305
Schèn (O.)..... 305
Schopf (C.)..... 314
Schopfer(W.-H.) 332
Schreus (H.-Th.) 333
Schroder (W.).. 286, c.p.88
Schühly (A.).... c.p.95
Schuit (G.-C.-A.). 289
Schulek (E.).... 334
Schulmann (J.-H.)..... c.p.104
Schultze (K.)... c.p.102
Schulz (G.-V.).. c.p.96
Schumacher (H.-J.)..... c.p.93
Schumann (H.).. 326
Schwab (G.-M.).. 285, c.p.92, c.p.101
Schwartz (S.)... 321
Schwartzer (K.) 328
Schwarz (H.)... c.p.88
Schwarz (H.-J.). 331
Schwarz (K.-E.). c.p.98
Schwarzenbach (G.)..... c.p.84
Schwerin (P.)... 319,320
Scoz (G.)..... 325
Seck (W.)..... c.p.103
Seitz (W.)..... 319
Shutt (W.-S.)... 338
Siegert (P.)..... 328
Sillén (B.)..... c.p.88
Sillén (L.-G.)... c.p.88
Silverman (M.).. 322
Simha (R.)..... c.p.89
Simmerbach (E.). c.p.94
Simala (P.-E.)... 323
Singer (J.)..... c.p.84
Sistare (G.-H.).. c.p.97
Sizer (T.-W.).... 326
Sjoberg (B.)..... 291
Skinner (H.-A.). c.p.82
Skrabal (A.).... c.p.90
Skrabal (R.).... c.p.90
Sladovic (L.)... 331
Sloof (A.)..... 336
Smekal (A.)..... c.p.89
Smith (A.)..... 322
Smith (D.-P.).... c.p.99
Smits (A.). c.p.86, c.p.87
Snapp (E.)..... 320
Snapper (I.)..... 320
Snell (E.-E.)... 332
Snethlage (H.-C.)..... 288
Solomon (J.).... c.p.81
Sommer (A.)..... c.p.89
Sörensen (N.-A.) 292
Spacu (G.)..... c.p.83
Sparenburg (J.). 321
Stahler (F.).... 330
Starosta (O.)... c.p.98
Stathi (K.)..... c.p.102
Stauff (J.)..... c.p.92, c.p.93
Steger (Alph.).. 292,322
Steinkopff..... 399
Stene (J.)..... 292
Stenzl (H.)..... 296
Stern (A.)..... c.p.85
Stern (K.-G.)... 326
Stevens (W.).... 293
Stockstrom (E.). 306
Stoger (R.)..... 328
Stoll (A.)..... 324
Stoll (E.-K.)... c.p.97, c.p.99
Strating (J.).... 289
Straub (F.-B.)... 319
Straub (J.)..... c.p.99
Straumanis (M.). c.p.97
Streck (E.)..... c.p.91
Stuart (A.-A.).. c.p.89
Sullmann (H.).. 324
Suranyi (L.-A.). c.p.94
Surdin (M.)..... 338
Surugue (J.).... c.p.81
Susbacher (S.).. 330
Sutter (M.)..... 306,307
Sutton (L.-E.).. c.p.82, c.p.83
Swietoslawski (W.)..... 338
Szasz..... c.p.103
Szauto (G.)..... 328
Szegho (F.)..... 334
Szent-Gyorgyi (A.)..... 319
Taboury (F.-J.). c.p.96
Taboury (M.-F.). 334
Takada (T.)..... c.p.98, c.p.99
Talce - Médra (D.)..... 323
Tamamushi (B.). c.p.90
Tange (U.)..... 329
Tarbès (P.)..... c.p.100
Taylor (H.)..... 319
Taylor (H.-S.).. 338
Tazawa (Y.).... 327
Tchitchibabine (A.)..... 293, 309,313
Tchoubar (B.).. 299,301
Teichmann (H.). c.p.91
Teichmuller (M.)... c.p.87, c.p.88
Tetsumoto (S.).. 333
Thaler (L.)..... 334
Thayer (S.)..... 330,333
Thibaud (J.).... c..p81
Thiele (W.)..... 328
Thilo (E.)..... 285
Thirsk (M.-R.).. c.p.88
Tiffeneau (M.).. 291,301
Tilling (Th.).... 327
Tintant (M.).... c.p.85
Tokunaga (T.).. 292
Tomita (S.)..... 321,322
Toscani (V.).... 329
Toth (G.)..... 324
Troger (H.)..... c.p.85
Truka-Tuzon(J.) 328
Tsien-San-Tsiang..... c.p.81
Tsin-Chang Chu. c.p.95
Tsing-Lien Chang c.p.95
Turba (F.)..... 320
Twigg (C.-H.)... c.p.101
Uberwasser (H.) 316
Ueno (S.)..... 292
Uiberrack (K.). 331
Umstater (H.).. c.p.86
Usher (F.-L.)... c.p.102
Utzino (S.)..... 325,326
Valic (R.)..... c.p.92
Vallery (L.).... 337
Van Alphen (J.). 310
Van Braan Houckgeest (J.-P.).. 290
Van den Buro (A.)..... 320
Vandendriessche (L.)..... 326
Van der Bij (J.-R.)..... 293
Van der Wyk (A.-J.-A.)..... c.p.88
Van der Zanden (J.-M.)..... 294
Van Dijk (C.-P.). 288
Van Dijk (J.-A.). 298
Van Dorp (D.-A.) 322,337
Van Duyn (D.).. 336
Van Goor (H.).. 326
Van Itterbeck (A.)..... c.p.101
Van Loon (J.)... 292,322
Van Pelt (A.-J.). 290
Van Schauwenburg (K.-L.).. 320,325
Van Wagtendoux (H.-M.)..... 310
Varady (J.)..... 328
Vastagh(G.) 335
Vavon (G.)..... 302
Veibel (S.)..... 323,324
Vène (J.)..... 302
Venetz (J.)..... 293
Verdier (E.)..... c.p.93
Vereycken (W.). c.p.101
Vergnoux (A.-M.)..... c.p.85
Verkade (P.-E.). 288, 292, 320
Vertan (E.)..... 330
Virtanen (A.-L.) 325
Visser (J.)..... 334
Vodar (B.)..... c.p.85
Volgvartz (K.).. c.p.93
Vollmer (H.)... 327
von Borries (B.). c.p.102
von Doinarus (A.)..... 332
von Euler (H.).. 328
von Gœldel (R.) 320
von Kiss (A.)... c.p.85
von Muffling (L.) c.p.89
von Tschermak-Seysenegg (A.) c.p.86
von Wattenwyl (H.)..... 330
Vondrasek (V.). c.p.93
Vonkennel (J.). 327
Votteler (H.)... c.p.100
Vrœge (A.-K.)... 292
Wada (E.)..... c.p.99
Wagner (J.)..... c.p.86
Wagner (G.)..... 340
Wagreich (H.).. 320
Walbran (W.-J.) c.p.101
Waldschmidt-Leitz (E.)..... 320
Wallgren (P.).. c.p.93
Wallner (L.)... c.p.88
Walter (H.)..... 315,329
Walter (K.)..... c.p.92
Wanag (G.)..... 336
Wannow (H.-A.). c.p.88
Warner (E.)..... 330
Wassmuth (H.).. c.p.86
Watson (C.)..... 321
Wawersig (R.).. 333
Weber (A.-M.).. 289
Weber (A.-Ph.).. 336
Weber (F.-C.)... 330
Weber (K.)..... c.p.92
Webster (B.)... 321
Weibke (F.)..... c.p.99
Weidner (H.)... 303
Weigand (C.)... 329
Weiss (W.)..... 331
Weitz (E.)..... c.p.84
Weldman (H.).. 322
Venetz (J.)..... 295
Wenger (P.)..... 335
Went (S.)..... 330,331
Werkman (C.)... 322
Werkman (C.-H.) 323
Werle (E.)..... 331
West (P.-M.)..... 332
Westenbrink (H.-G.)..... 322, 326, 337, 338
Wettstein (A.).. 305
Weyde (E.)..... c.p.101
Weygand (C.)... c.p.89
Whitmore (E.-J.) c.p.88
Wibaut (J.-P.).. 290, 299, 309, 310, 311
Wicke (E.)..... c.p.101
Wickert (K.)... c.p.97
Wiegner (F.)... c.p.95
Wieland (H.)... 306, 307, 314, 318
Wiemann (J.)... 291,294
Wiesiallek (B.). 330
Willebrands (A.-F.)..... 326
Willems (J.)..... c.p.87
Williams (R.-J.). 321
Willstaedt (H.). 321,326
Willstatter (R.) 323
Wilm (H.)..... 298
Wilson (P.-W.).. 332
Wilson (S.)..... 320
Windaus (A.)... 307
Winkler (H.)... 329
Wirths (G.)..... c.p.93
Wirz (W.)..... 304
Witkop (B.)..... 318
Witnes (O.)..... c.p.98
Wittek (H.)..... c.p.86
Wittig (F.-E.).. c.p.93
Wittig (G.)..... 204
Woker (G.)..... 304,306
Wolf (K.-L.)..... c.p.83
Wolfe (K.-J.)... c.p.100
Wollschitt (H.). 331
Wood (R.)..... 330
Woodman (J.-F.). 338
Wookey (E.)..... 326
Wortes (H.)..... 322
Wurm (K.)..... 332,333
Yamafuji (K.)... 337
Yamagishi (G.).. 324
Yanoucski (K.-L.)..... 335
Yoshida (T.)..... 337
Yu (T.)..... 320
Yuasa (T.)..... c.p.81
Zahn (H.)..... 320
Zechmeister (L.) 324
Zeise (H.). c.p.91, c.p.93
Zenghelis (C.).. c.p.102
Zetzsche (F.)... 298
Ziff (M.)..... 320
Zilg (W.)..... 318
Zimens (K.-E.).. c.p.81
Zorzoli (G.)..... 325
Zsadon (R.)..... 328
Zsirai (K.)..... 329
Zühlsdorff (G.). 307

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France.

(Port en sus)

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934.....	324 fr.	364 fr.
Années 1935 à 1940.....	390	455
Année 1941.....	330	395
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.....	»	»
TABLES		
Série I. (1855-1874). Série II. (1875-1888). Série III. (1889-1898).	Chaque série..... 59 fr.	71 fr.
Série IV. (1899-1906).	ensemble. 188	220
Série IV. (1907-1916).....	526	620
Série IV. (1917-1926).....	468	546
Série IV. (1927-1933).....	670	750
Collection complète.....	1.550	1.765

VOLUMES DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
1893-1900.....	15,8 fr.	18,2 fr.
1920-21.....	38,4	45,5
1922.....	38,4	45,5
1923.....	38,4	45,5
1924.....	38,4	45,5
1925-26.....	46,3	45,5
1927-28.....	78	91
1929-30-31-32.....	78	91
1933-34-35.....	78	91
1936-37-38.....	90,4	110
Collection complète.....	376	442
VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux	156 fr.	182 fr.

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

Imp. P. DUFONT, 12, rue du Bac-d'Asnières, Clichy. Le Gérant : G. RÉMOND. Autorisation 8.7