

1942

NOVEMBRE - DÉCEMBRE 1942

Fascicules n° 11-12

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



P. 334/42

DOCUMENTATION

(SOMMAIRE page 2)

**Secrétaire général
de la Société :**

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°)

**Rédacteur en chef
du Bulletin :**

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°)

Chefs de rubriques :

Chimie physique et chimie minérale : H. P. GUÉRIN

Chimie organique : J. V. HARISPE

Chimie biologique : L. VELLUZ

COMMISSION D'IMPRESSION :

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

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

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

SOMMAIRE

	PAGES		PAGES
CHIMIE PHYSIQUE		CHIMIE ORGANIQUE (Suite) :	
Structure des atomes. Radioactivité	C. P. 105	Glucides	352
Propriétés des atomes. Poids atomiques	C. P. 106	Polypeptides et protéides	353
Structure et propriétés des molécules	C. P. 106	Divers	353
Constantes physiques des corps	C. P. 110	CHIMIE BIOLOGIQUE	
Physique cristalline	C. P. 110	Chimie physique biologique	355
Cinétique et équilibres chimiques. Thermo- chimie	C. P. 113	Biologie générale	357
Photochimie. Photographie	C. P. 115	Principes immédiats	358
Solutions. Mélanges liquides	C. P. 116	Diastases, fermentations	360
Electrochimie	C. P. 116	Résultats analytiques	362
Métaux. Alliages. Solutions solides	C. P. 117	Pharmacodynamie. Toxicologie	365
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes	C. P. 119	Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique	368
CHIMIE MINÉRALE	341	CHIMIE ANALYTIQUE	
Géochimie		Chimie analytique minérale	370
CHIMIE ORGANIQUE		Chimie analytique organique	371
Généralités. Radicaux libres	344	Chimie analytique biologique	372
Combinaisons organométalliques		APPAREILS	
Composés acycliques	344		
Composés aromatiques	345		
Composés à noyaux condensés	347		
Composés alicycliques	347		
Composés hétérocycliques	350		

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	VOLUMES DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1934	324 fr.	364 fr.	1893-1900	15,8 fr.	18,2 fr.
Années 1935 à 1940	390	455	1920-21	38,4	45,5
Année 1941	330	395	1922	38,4	45,5
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection	»	»	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
TABLES					
Série I. (1855-1874). } Chaque					
Série II. (1875-1888). } série	59 fr.	71 fr.			
Série III. (1889-1898). }					
Série IV. (1899-1906). } ensemble.	188	220			
Série IV. (1907-1916)	526	620	VOLUME DU CINQUANTAIRE		
Série IV. (1917-1926)	468	546	(1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens prési- dents et secrétaires généraux	156 fr.	182 fr.
Série IV. (1927-1933)	670	750			
Collection complète	1.550	1.765			

CHIMIE MINÉRALE

Notice biographique sur F. Weibke; KLEMM W. (*Z. anorg. Ch.*, 1941, 247, 185-189).

Sur un système périodique naturel des composés; FRERS J. N. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 281-292). — On assimile chaque composé, d'après sa structure, à un élément et on applique la loi périodique.

Sur une nouvelle réaction du peroxyde de chlore. Formation du nouveau composé ClO_2F ; SCHMITZ H. et SCHUMACHER H. J. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 238-244). — Le fluor et le peroxyde de chlore ClO_2 se combinent entre eux en donnant un nouveau composé de formule ClO_2F ; à 0°, les deux gaz étant dilués dans l'air, la réaction a lieu sous une pression partielle de 50 mm. pour le premier et de 25 mm. pour le second, la pression totale étant de 1 atmosphère. Dans des conditions convenables, la réaction devient facilement explosive. Le composé ClO_2F est, à la température ordinaire, un gaz incolore; il se liquéfie à -6° et se solidifie en une masse cristalline blanche à -115°. On a mesuré sa tension de vapeur entre -80° et -6°; la chaleur de vaporisation moléculaire moyenne est de 6,2 Kcal; la constante de Trouton est 23,2.

Il est très sensible à l'action de l'eau et forme avec l'air humide un épais brouillard blanc. Il reste inaltéré dans un récipient de quartz parfaitement sec. Sous l'action de la chaleur, il est plus stable que le peroxyde de chlore.

Action du chlore sur les oxydes métalliques anhydres à la température ordinaire; PIERRON P. (*C. R.*, 1941, 213, 840-841). — Sauf en ce qui concerne les oxydes de Hg ou Ag, qui sont attaqués complètement en quelques heures, l'attaque des oxydes métalliques par Cl_2 est très lente et exige un broyage continu pendant toute sa durée: les oxydes de Na et Li fixent 50 0/0 de la quantité théorique de Cl_2 en 23 jours, les oxydes alcalinoterreux, de Zn, de Cd, 10 à 20 0/0. Le mélange obtenu contient le chlorure et parfois des corps oxydants, chlorate, hypochlorite, peroxyde de chlore; le pouvoir oxydant total est toujours inférieur à celui du Cl_2 fixé. Dans les cas des oxydes mercurique et cadmique on a trouvé de l'anhydride hypochloreux dans l'atmosphère d'attaque. L'étude particulière de l'action de ce gaz sur les hypochlorites solides permet d'expliquer les résultats expérimentaux précédents en indiquant comme premier stade de l'attaque la réaction: $2\text{OMe} + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{O} + \text{OMe} + \text{Cl}_2\text{Me}$.

Recherches sur l'oxydation avec l'oxygène moléculaire. I; FEITKNECHT W. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 670-675). — Discussion des théories de l'oxydation par l'oxygène moléculaire de Wieland, de Warburg, de Franck et Haber, de Engler et de Bach. Exemples de l'autoxydation de suspensions d'hydroxydes ferreux, manganoux, cobalteux. — *Id.* II. Le processus chimique de l'autoxydation de combinaisons basiques bleues et grises de cobalt (II); *Ibid.*, 676-693). — Lors de l'oxydation par O_2 pur, on observe aux basses températures l'oxydation directe de l'hydroxyde bleu et non la transformation de l'hydroxyde bleu en hydroxyde rose, ni l'oxydation de l'hydroxyde rose. L'autoxydation de l'hydroxyde bleu a lieu en deux étapes; lors de la première se forme l'hydroxyde vert ayant la formule $4(\text{HO})_2\text{Co}(\text{HO})\text{OCo}$ qui est isotype de $4(\text{HO})_2\text{Co}(\text{XHO})\text{Co}$. Dans la

deuxième, cet hydroxyde vert est transformé en HOOCo brun foncé. L'autoxydation du premier stade est ralentie par le glucose et le deuxième est interrompu; le produit final est donc l'hydroxyde vert. L'autoxydation des chlorure et bromure basiques verts cobalteux a lieu en une étape tandis que celle du nitrate basique a lieu en trois étapes, mais les produits finaux ont dans les trois cas des compositions analogues et sont entre eux ou isomorphes ou isotypes.

(Allemand.)

Méthode générale de détermination de l'eau de cristallisation d'un sel au sein même de l'eau-mère qui lui a donné naissance; NICLOUX M. (*C. R.*, 1941, 213, 758-761). — Si l'on abandonne à la cristallisation une solution saline contenant 1 à 2 0/0 d'alcool en poids, l'eau de cristallisation des cristaux est exempte d'alcool qu'on retrouve intégralement dans l'eau-mère. Ce fait peut servir de base à un calcul permettant d'évaluer le nombre de molécules d'eau entrant dans la composition du sel. Les résultats de ce calcul ont été vérifiés expérimentalement sur les sels suivants: NO_3K , $(\text{CO}_2\text{NH})_2\text{OH}$, $\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} \cdot 4\text{OH}$, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}$, $\text{SO}_4\text{Na} \cdot 10\text{OH}$. La formule donnant le poids de sel cristallisé qui contient 1 g de sel anhydre présente une analogie remarquable avec la formule correspondante relative aux tissus des animaux aquatiques, ce qui suggère l'idée d'une impénétrabilité parallèle pour l'alcool des deux systèmes [sel anhydre-eau de cristallisation] et [protéine-eau liée].

Sur l'emploi de l'hydrogène sulfuré en solution acétonique; PERONNET M. et RÉMY R. H. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 170-172). — De l'étude de l'emploi de quelques solvants organiques pour conserver SH_2 en solution, on conclut que l'acétone est le solvant le plus approprié à cet usage: il est le meilleur solvant de ce gaz, est miscible en toutes proportions à l'eau et donne une solution de conservation excellente pendant au moins six mois. La solution acétonique peut donc remplacer avantageusement la solution aqueuse de SH_2 comme agent sulfurant.

Note sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde dans un effluveur à haute température; BRINER E. et BOISSONNAS C. G. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 95-98). — Les rendements enregistrés avec les effluveurs sont loin d'atteindre ceux qui ont été obtenus avec l'arc, surtout en haute fréquence; ces derniers sont en effet de l'ordre de 120 g de NO_2H au kwh à la pression ordinaire alors que dans le premier cas, ils sont compris entre 7 et 17 g au kwh. Mais si l'effluveur ne paraît pas approprié à l'obtention de rendements élevés, on n'en saurait conclure que le régime de décharge en effluve est défavorable. (Français.)

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXIII. Répartition de l'énergie électrique portée sur la production de l'ozone et sur l'oxydation de l'azote dans les mélanges oxygène-azote soumis à l'action de l'effluve; BRINER E. et MONNIER D. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 844-851). — Études des différents facteurs agissant sur la répartition de l'énergie entre la production de O_3 et l'oxydation de N_2 dans l'effluveur: pour la fixation de N_2 , les changements de débit et l'abaissement de pression ne font pas varier sensiblement le R. En revanche l'abais-

sement de température provoque une diminution de rendement. L'énergie portée sur l'oxydation de N_2 n'est qu'une faible partie de celle qui est absorbée par la production de O_3 . — XXIV. Notice sur la formation des oxydes d'azote par effluveur de l'oxygène industriel; BRINER E. et PAPAIZIAN G. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 919-921). — Emploi d'un réactif sensible montrant qu'il ne se forme que de très faibles quantités d'oxydes de l'azote; cependant, si l'on veut diminuer leur concentration, il faut utiliser un O_2 de provenance électrolytique ou recueillir O_2 sur une cuve à eau. (Français.)

Sur la production de peroxyde d'azote pendant la destruction thermique d'ozone en présence d'azote; BARBIER D. et CHALONGE D. (*C. R.*, 1941, 213, 1010-1012). — Des expériences de décomposition thermique d'air comprimé ozonisé ont montré qu'il y avait une production de NO_2 concomitante à la destruction de O_3 . Cette hypothèse avait déjà été émise au cours d'un travail précédent (*ibid.*, 1941, 212, 984), relatif à la leur accompagnant la destruction thermique de O_3 en présence d'azote. Peut-être cette particularité explique-t-elle certains phénomènes d'absorption qui se passent dans la haute atmosphère et pourraient être imputés à NO_2 .

Les métaphosphates; KARBE K. et JANDER G. (*Kolloid Beih.*, 1942, 54, 1-146). — Les auteurs passent en revue et discutent successivement tous les travaux concernant les monométaphosphates (de Beans et Kiehl et de Pascal, le sel insoluble de Maddrell), les dimétaphosphates (de Fleitmann, de Pascal et Réchid, de Pascal et Bonneman), leurs transformations thermiques, l'acide libre correspondant, les trimétaphosphates (de sodium, d'autres métaux, l'acide libre), les tétramétaphosphates (comparaison avec le sel de Graham et l'hexamétaphosphate de Pascal), les hexamétaphosphates (entre autres le sel de Graham), les sels de Kurrol. Résumé des recherches concernant les grandeurs moléculaires de ces sels. Description de quelques métaphosphates peu connus.

Le système vanadium-phosphore. Le système niobium-phosphore. Comparaison entre les phosphures de vanadium, de niobium et de tantalum; BILTZ W., ZUMBUSCH M. et collaborateurs (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 1-22). — Par chauffage de phosphore et de vanadium en tubes de quartz, on a préparé plusieurs substances constituées par des mélanges de phosphore en excès, de phosphore de vanadium et de petites quantités de sesquioxyde V_2O_5 ; le métal a été fourni par « The Vanadium Corporation ». Ces échantillons ont été soumis à l'analyse tensiométrique suivant une technique décrite antérieurement et examinés aux rayons X. On a caractérisé ainsi l'existence du phosphore PV déjà signalé par Morette et par Chêne, celle du diphosphure P₂V et celle d'un sous-phosphure PV.

D'autre part, de la même façon, on a mis en évidence l'existence des deux phosphures de niobium PNB et P₂Nb.

Comparaison des phosphures de vanadium, de niobium et de tantalum. P₂V, P₂Nb et P₂Ta ont des spectres X analogues; PNB et P₂Ta sont isomorphes; leurs variétés instables ont des spectres X analogues à ceux de PV et de P₂Mo; PV, ressemble à P₂Cr.

Contribution à la connaissance des dihalogénures de titane et de vanadium; KLEMM W. et GRIMM L. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 198-208). — Étude aux rayons X du diiodure de titane I_2Ti , du dibromure Br_2V et du diiodure de vanadium et I_2V . Ils cristallisent tous dans le système type iode de cadmium et le diiodure de titane est dimorphe. On a déduit de l'examen des spectres des densités et volumes moléculaires de ces composés. On y a ajoutés les valeurs de ces constantes pour les autres dihalogénures des mêmes métaux déterminés au pycnomètre :

Cl_2Ti	$D_4^{25} = 3,13$	Cl_2V	$D_4^{25} = 3,08$
Br_2Ti	$= 4,31$	Br_2V	$= 4,58$
I_2Ti	$= 4,99$	I_2V	$= 5,44$

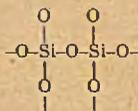
Sur les propriétés magnétiques des dihalogénures de titane et de vanadium. *Ibid. bid.*, 1942, 249, 209-218; cf. *C. P.*, p. 107).

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXI. Variation, avec la grandeur moléculaire de l'hydrocarbure traité, du rendement de production de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc à haute fréquence; BRINER E. et HOEFER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 188-190). — Du point de vue mécanisme de l'action chimique de l'arc, l'accroissement de la complexité moléculaire de l'hydrocarbure est un facteur favorable, mais accentue la tendance au carbonnement, ce qui est préjudiciable au rendement. En utilisant des fractions de pétrole répondant à un intervalle relativement étendu de P.Eb. (100°-200°) on peut maintenir les hauts rendements de production de CNH obtenus au moyen de l'arc à haute fréquence. — XXV. Sur la production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac au moyen de l'arc à haute fréquence jaillissant dans un gaz de distillation de la houille; BRINER E. et HOEFER H. (*Ibid.*, 1941, 24, 1006-1010). — Les auteurs ont utilisé un appareillage décrit antérieurement pour étudier la production de CNH et NH₃ par fixation de l'azote en faisant agir l'arc à haute fréquence sur du gaz d'éclairage. En combinant la haute fréquence et la réduction de pression, on peut obtenir ces 2 produits, CNH étant le produit le plus abondant; les rendements énergétiques les meilleurs, toujours beaucoup plus élevés qu'en basse fréquence, dépassant 25 g de CNH et 2 g de NH₃ au kWh. — XXVI. Sur la production de l'acétylène au moyen de l'arc électrique à haute fréquence jaillissant dans un gaz de distillation de la houille; BRINER E., DE WERRA J. G. et JACOB J. P. (*Ibid.*, 1010-1013). — Il est indispensable d'abaisser la pression à 200 mm. et au-dessous pour éviter le carbonnement aux électrodes. On obtient d'excellents rendements en haute fréquence en C₂H₂ formé à partir de CH₄; plus de 100 g de C₂H₂ au kWh. L'addition de N₂ favorise la production de CNH et NH₃ au détriment de C₂H₂. (Français.)

Contribution au problème du bore; KRÜGEL C., DREYSPRING C. et LOTHAMMER R. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 123, 15). — Dosage de B₂O₃ dans des limons d'origine marine; teneur en B₂O₃ variant de 8 à 15 milligr. par kilogr. de terre desséchée à l'air.

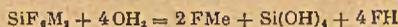
La chimie du silicium; SCHWARTZ R. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 6-11). — Exposé des résultats acquis au cours des dernières années, d'une part sur les composés à chaînes d'atomes Si, du type des composés organiques, d'autre part sur SiO₂ et ses dérivés.

Sur l'influence du rayon ionique et de la valence des cations sur la fluidité des silicates fondus; ENDELL K. et HELLBRUGGE H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 271-273). (Extrait d'une publication parue comme annexe au cahier n° 38 du V. D. Ch. (16 pages).) — Les viscosités des silicates fondus de lithium, sodium, potassium diminuent quand la concentration en ions alcalins augmente. Pour les concentrations faibles, les viscosités se rangent dans le même ordre que les rayons ioniques, c'est-à-dire dans l'ordre croissant Li, Na, K. Pour les concentrations fortes, au-dessus de la proportion moléculaire OR₂/SiO₂, elles se rangent dans l'ordre inverse. A concentration ionique égale, correspondant aux silicates du type SiO₂.OR ou SiO₂.0,5 OR, les viscosités des sels des cations divalents sont inférieures à celles des cations monovalents. Pour les silicates aluminos alcalins du type 4 SiO₂.O₂Al₂(OR)₂ ou 4 SiO₂.O₂Al₂.OR, la viscosité à concentration à peu près égale en ions R, croît fortement avec le rayon ionique pour les cations R monovalents, moins rapidement pour les cations divalents Mg, Zn, Cu, Ca, Sr, Ba. Ces résultats sont interprétés en faisant intervenir la notion de coupure des chaînes :



par la fixation, sur les atomes O de liaison, des cations R possédant un champ électrique plus ou moins fort suivant leur rayon ionique et leur valence.

Sur l'acidité des sels de l'acide fluosilicique; UHL K. et KLUMPER K. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 188-189). — Les acidités des solutions ou suspensions de fluosilicates, exprimées par les pH de solutions équimoléculaires, ne sont en relation simple ni avec les solubilités de ces sels ni avec la « basicité » des cations, ni, dans la mesure où le prévoit l'équation :



avec les solubilités des fluorures. L'addition de quantités croissantes de solutions des bases correspondantes augmente le pH, avant et après le point de neutralisation pour les fluosilicates alcalins, alors que le pH reste constant à partir du point de neutralisation pour les fluosilicates alcalino-terreux.

Les complexes du titane avec les composés phénoliques et leur détermination photométrique au moyen de l'acide chromotropique; ENDREY A. et BRUGGER F. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 263-277). — Préparation et étude d'une série de complexes organiques avec le bioxyde de titane en solution sulfurique. Établissement des courbes d'absorption lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour le complexe obtenu avec l'acide chromotropique :



détermination de la constante de dissociation.

Sur la constitution des acides mannito-zirconique et ferrique; TCHAKIRIAN A. (*C. R.*, 1942, 214, 27-29). — Lorsqu'on ajoute progressivement HONa à une solution mannitique d'oxychlorure de zirconium $\text{Cl}_2(\text{ZrO}) + 8\text{OH}^-$, il se forme un précipité qui se redissout dans un très léger excès d'alcali. Le titrage alcalimétrique en présence de mannite et le dosage de Zr à l'état de ZrO₂ conduisent à une constitution vrai-

semblable $[\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_n]^{-n}\text{H}^+$, où les exposants ne représentent qu'un ordre de grandeur. Des phénomènes analogues s'observent en présence d'autres corps à fonctions alcooliques multiples, glucose, glycérine, etc. Un mode opératoire analogue appliqué à une solution mannito-ferrique a donné de même au complexe la constitution probable $[\text{Fe}_2\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_n]^{-n}\text{H}^+$. Le fer semble être plus dissimulé dans ce complexe que le Zr et cette stabilité du complexe ferrique permet de l'utiliser pour la séparation par exemple de l'indium et du fer.

Le comportement de l'hydroxylapatite dans les solutions; KLEMENT R. et WEBER R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, 74, 374-386). — Lorsqu'on met en présence d'eau pure, à 25°, des excès croissants d'hydroxylapatite $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{OH})_2$, les quantités de Ca et PO₄ dissous augmentent en même temps que la quantité d'apatite mise en présence d'un même volume d'eau, le rapport Ca/PO₄ augmente en même temps et passe par un maximum à la température de 40°; on ne peut donc parler d'une dissolution de l'hydroxylapatite dans l'eau. Les quantités de Ca et PO₄ passant en solution sont plus élevées dans les solutions aqueuses de glycolle, de gélatine, dans le sérum et dans une solution contenant 0,8 0/0 ClNa, 0,1 0/0 CO₂NaH, 0,02 0/0 ClK, 0,02 0/0 Cl₂Ca.6OH, et 0,005 0/0 PO₄Na₂H.12OH, ainsi que dans les solutions de l'un des acides propionique, lactique, anthranilique, diméthylanthranilique, alanine.

Sur l'action de quelques solutions salines sur les arsénates alcalinoterreux GUÉRIN H. (*C. R.*, 1941, 213, 1012-1015). — On a étudié l'action de l'addition progressive des divers arsénates de Ca, Sr ou Ba à des solutions de chlorures, azotates, acétates de concentrations variées. Les réactions obtenues avec les arsénates de Ca sont très variées : double décomposition, échange d'ions, hydrolyse, très rarement simple phénomène de solubilité. Les arsénates de Sr tendent à donner des sels doubles, tandis qu'avec les arsénates de Ba la solubilité est la règle et l'échange d'ions l'exception.

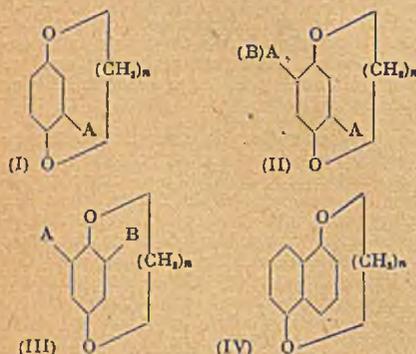
La topaze $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_2$ et sa synthèse, et sur un nouvel oxyde d'aluminium fluoré; SCHÖBER R. et THILO E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, 73, 1219-1249). — La comparaison, l'analyse et l'examen par rayons X de 3 topazes naturelles, montre qu'il n'y a pas de rapport simple entre elles. L'hydrolyse de F₂Al₂ fournit, à 600°, un oxyfluorure de composition $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2$; à 600°-800°, un mélange de cet oxyfluorure et d'alumine α pure; les diagrammes Debye des oxyfluorures préparés à 550° et 600° sont différents. La réaction $2\text{F}_2\text{Al} + 2\text{SiO}_2 = \text{topaze} + \text{F}_2\text{Si}$, a lieu entre 750° et 950°; au-dessous et au-dessus de ces températures il se forme une substance analogue à la nullite et contenant 5-6 0/0 de fluor; les essais effectués avec un excès de F₂Al ou de SiO₂ indiquent que la réaction précédente se produit par le mécanisme suivant : $4\text{F}_2\text{Al} + 6\text{OH}_2 = 2\text{O}_2\text{Al}_2 + 12\text{FH}$; $12\text{FH} + 3\text{SiO}_2 = \text{F}_2\text{Si} + 6\text{OH}_2$, et $2\text{O}_2\text{Al}_2 + \text{F}_2\text{Si} + \text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{SiO}_5\text{F}_2$. La formation de topaze par action de F₂Si sur O₂Al₂ ou sur un mélange de $2\text{O}_2\text{Al}_2 + \text{SiO}_2$ a lieu à la même température; dans cette réaction il ne se forme pas de composé analogue à la nullite, de 950° à 1050°.

Sur quelques sels d'indium; ENSSLIN F. et DREYER H. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 119-132). — Étude de la préparation et des propriétés des sels suivants :

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Une nouvelle espèce de composés optiquement actifs; LUTTRINGHAUS A. et GRALHEER H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 214). — (Résumé d'un exposé à la réunion du 8 avril 1940 du Kaiser Wilhelm-Inst. fur phys. Chem. und Elektrochem.). Des composés obtenus par cyclisation de composés dioxyaromatiques au moyen d'éthérisation par une chaîne polyméthylénique sont asymétriques sans posséder d'atome de C asymétrique. Parmi eux, figurent des dérivés de l'hydroquinone substituée (I à III) ou des éthers polyméthyléniques des dioxy — 1.5 ou 2.6 naphthalènes (IV).



On a obtenu en particulier des dérivés bromés des types I à III, et séparé au, moyen de sels de strychnine, les isomères optiques d'un dérivé bromé et carboxylé du type II.

Substitution, addition et élimination; HÜCKEL W. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 49-54). (Exposé à la réunion des V.D. Ch., Berlin, 28 janvier 1940). — Exposé des interprétations possibles des mécanismes des réactions comportant un ou plusieurs des

processus indiqués, au moyen des idées actuelles sur la nature électronique des liaisons, et en particulier au moyen de la classification des mécanismes des substitutions suivant que les substituants qui s'échangent transportent avec eux une paire d'électrons de liaison ou n'en transportent aucun ou en transportent un seul.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. II. Réduction d'après Meerwein-Ponndorf et oxydation d'après Oppenauer; BERSIN Th. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 266-271). — Mise au point relative à l'emploi des méthodes d'oxydo-réduction dans les systèmes alcool/aldéhyde ou cétone, sous l'influence d'un alcoolate (généralement d'aluminium) comme catalyseur. Indication des conditions générales d'utilisation dans les deux sens: 1° réduction d'aldéhydes ou cétones par les alcools, ainsi transformés eux-mêmes en aldéhydes ou cétones (Meerwein); 2° oxydation d'alcools, particulièrement du groupe des stérines, par des aldéhydes ou cétones (généralement acétone ou cyclohexanone) (Oppenauer). Description détaillée ou références sur de nombreux exemples.

Contribution à la connaissance du radical libre *n*-propyle; SEMERANO G., RICCONI L. et GÖTZ L. (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 484-486). — Par condensation de *n*-C₃H₇MgBr avec Cl₂Pb, chloruration du produit par Cl₂H gazeux et nouvelle réaction du réactif de Grignard, on prépare le plomb tétra-*n*-propyle. Celui-ci, en solution dans l'alcool *n*-propylique, est transformé, à —80° C, par NO₂Ag, en argent-*n*-propyle Ag. C₃H₇, qui se décompose, par réchauffement à —60° C. Le radical *n*-propyle libéré subit, pour partie, une dimutation qui donne, comme seuls produits gazeux du propane et du propylène. Il peut rester en

solution dans l'alcool *n*-propylique, le produit de dimérisation: hexane normal. On évalue à 23 0/0 du radical *n*-propyle la fraction dimérisée en hexane et à 77 0/0 la fraction transformée en propane et propylène. Le rendement en propylène est très inférieur au rendement en propane, ce qui peut être attribué à une polymérisation ou à l'union du propylène avec l'alcool propylique en éther dipropylique.

Sur les substances cristallines liquides avec groupes latéraux du type: RO(CH₂)_nO-; WEYGAND C., GABLER R. et BIRGAN N. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 266-274). — On recherche l'influence que peut avoir, sur la persistance thermique des formes cristallines liquides, l'insertion de nouveaux atomes d'O dans les chaînes latérales alcoxy. La substitution de R.O.CH₂.O — à R.CH₂.CH₂.O — provoque dans tous les cas un abaissement du point de fixation des cristaux liquides, équivalant en fait à la disparition de la nature cristalline liquide. On essaie des substances à chaînes latérales du type R.O.CH₂.CH₂.O.CH₂ —; l'abaissement du point de fixation est de l'ordre de 10°, par rapport aux composés dans lesquels le 1^{er} O est remplacé par CH₂. L'action perturbatrice s'étend de manière analogue aux 2 formes, nématique et smectique. Les essais ont été effectués sur les éthers azophénoliques et azoxyphénoliques décrits dans un mémoire antérieur. (*Ibid.*, 1940, 155, 332-341.)

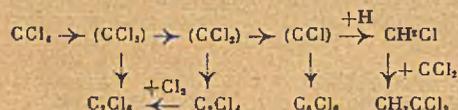
Synthèses au moyen de composés organiques du lithium; WITTIG G. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 241-247). — Exposé général sur la question, en particulier sur la fabrication des composés organiques du lithium, et les réactions d'échange et d'addition effectuées avec ces substances.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Réaction de quelques halogénures alcalins avec les acides halogénés; MEISSNER H. P. et SCHUMACHER H. J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, 185, 435-446). — La température de décomposition de divers échantillons de bromure de méthyle purifiés de la même manière varie entre 400° et 500° C. La décomposition étant une réaction homogène on attribue ces irrégularités à la présence de quantités variables d'impuretés catalytiques. La décomposition donne comme produits CH₄, BrH, des composés bromés liquides à température ordinaire, du carbone, et, aux basses températures, un peu de H₂. Elle est retardée par les produits formés et aussi par CH₄ et BrH seuls, ne réagit pas avec CH₃Br ni avec CH₃Cl au-dessous de la température de décomposition de ces bromures. Par contre, IH décompose CH₃Cl suivant la réaction brute CH₃Cl + 2 IH = CH₄ + ClH + I₂, réaction hétérogène s'opérant vraisemblablement en deux temps. IH et CH₃Br réagissent également d'une manière complexe non encore éclaircie.

Synthèses d'hydrocarbures par pyrolyse dans le tube chaud et froid. II; SCHWARZ R. et PFLUGMACHER D. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 2-7). — Dans le tube chaud et froid (Abschreckrohr) déjà utilisé antérieurement (cf. *Ibid.*, 1940, 156, 205-

226) on essaie la pyrogénéation de CCl₄ en chauffant la baguette centrale à 600-650°. Si le tube est refroidi à —180°, on trouve Cl₂, ClH et de l'hexachlorobenzène C₆Cl₆. Si le tube est maintenu à la température ordinaire ou refroidi à —80° on a, en outre, du tétrachloréthylène Cl₂C = CCl₂, de l'hexachloréthane Cl₂C-CCl₂, et du trichloréthane CH₂-CCl₂. On peut admettre que la molécule de CCl₄ est dégradée progressivement, avec formation de radicaux qui se polymérisent selon le schéma:



La formation de l'hexachlorobenzène est de beaucoup prépondérante.

Nitration et dénitruration des pectines; BOCK H., SIMMERL J. et JOSTEN M. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 8-20). — Les pectines, qui sont des acides polygalacturoniques, sont transformées par NO₂H concentré en esters nitriques. La dénitruration de ces produits présente de l'intérêt pour l'obtention des acides polygalacturoniques purs, débarrassés des substances qui les

accompagnent (arabinose, galactose). On fait ici une étude systématique de la nitration et de la dénitruration. La nitration de la pectine de pomme sèche se fait au mieux entre 10° et 20° en 1 heure, avec NO₂H₂ = 1,52. La nitropectine ne se dissout qu'en partie dans NO₂H (les polymères à P.M. très élevés ne se dissolvent pas). Il est intéressant d'effectuer la nitration directement sur le suc pectique, bien que l'eau présente provoque une certaine hydrolyse; une addition de SO₃H₂ accélère la nitration. Le meilleur agent de dénitruration est SHNH₂. Si on ajoute la solution de sulfure à la solution acétonique d'une nitropectine à 9-10 0/0 de N, on a une floculation qui empêche une dénitruration intégrale (on arrive à 2-3 0/0 N). Il faut opérer sur une suspension aqueuse de nitropectine, fraîchement précipitée (solution nitrique versée dans l'eau, précipité filtré, repris par NH₃; on fait passer un courant de SH₂ jusqu'à saturation). Pour éviter une dégradation, la dénitruration doit être effectuée entre 5° et 15°, avec SHNH₂ dilué.

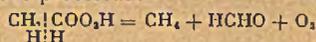
Action du peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin sur les esters phosphoriques; COURTOIS J. et BIGER P. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 59-65). — O₂H₂ ne déphosphoryle nettement que les esters

possédant une fonction aldéhydrique ou cétonique libre. Le diosephosphate est décomposé et oxydé en une molécule de PO_2H_2 et deux d' HCOOH . L'oxydation de l'hexosediphosphate est plus complexe; la réaction principale donne naissance à une molécule de PO_2H_2 , quatre d' HCOOH et une d'acide phosphoglycolique.

Possibilités réactionnelles caractéristiques des substances naturelles sulfurées; SCHÖBERL A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 227-232). — Revue des résultats acquis sur les transformations des thiols, des disulfures, de la cystéine et de la cystine du glutathion, sur l'activité des enzymes vis-à-vis des substances sulfurées, sur les hormones sulfurées, les venins, les albumines la laine.

La décomposition de l'éther diéthylique induite par le chlore; MEISSNER H. P. et SCHUMACHER H. J. (*Z. phys. Chem. A.*, 1939, 185, 447-464). — Au-dessus de 350°C la réaction $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{ClH}$ est presque instantanée. Cette réaction est accompagnée d'une autre, qui donne naissance à une substance volatile à -110° , catalytiquement active, dont la nature n'a pu être établie, qui, vraisemblablement se forme également dans l'action de Cl_2 sur CH_3CHO . Ce catalyseur détermine la décomposition de l'éther en excès et celle de CH_3CHO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ formés.

Sur la formation de formaldéhyde lors de l'électrolyse d'acétates; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 40, 1120-1123). — L'auteur montre, en employant un dispositif approprié, que dans l'électrolyse d'un mélange de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ 6 n et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, en outre de HCHO formé normalement à l'anode à partir de l'acide glycolique: $\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CO}_2$, il se fait aussi HCHO à la cathode d'après le processus:



(Allemand.)

Electrolyse de mélanges de pivalates et de nitrates; FICHTER Fr. et GUNST R. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1300-1307). — Dans les produits de cette hydrolyse, on a caractérisé: l'alcool butylique tertiaire, le nitrite de cet alcool, son pivalate, un étheroxyde de formule:



Sur les réactions chimiques qui sont à la base de l'inhibition de la polymérisation du styrène par la quinone; KERN W. et FEUERSTEIN K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 186-199). — La formation du polystyrène est une réaction de chaîne, comportant une réaction primaire dans laquelle prend naissance un germe de polymérisation. L'inhibition de la polymérisation par la quinone est due à une réaction chimique entre la quinone et ce germe activé. On étudie ici cette réaction; si on l'effectue à $100^\circ-145^\circ$ et refroidit avant que toute la quinone mise en œuvre ait réagi, on constate la présence de quinhydrone, preuve de la formation d'hydroquinone. On cherche à accélérer l'action de la quinone sur le styrène à l'aide de divers catalyseurs; le plus actif est l'acide trichloracétique. On obtient alors, avec un rendement de 70%, une substance neutre qui cristallise en aiguilles orangées $F. 249^\circ-250^\circ$ (sublimable). L'analyse élémentaire montre qu'elle résulte de la condensation de 2 mol. de styrène avec 1 de quinone; il y a tout lieu de supposer que le germe de polymérisation est un styro-

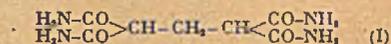
un isobutylène-glycol $(\text{CH}_2)_2 = \text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ et son dinitrate. (Allemand.)

Séparation par voie chromatographique des acides palmitique et stéarique dans un mélange des acides oléique, palmitique et stéarique; MANUNTA C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1156-1160). — En employant comme absorbant SO_2Mg 1/2 H_2O ou la franconite, l'auteur a réussi à séparer par la méthode chromatographique l'acide stéarique de l'acide palmitique. En faisant 3 chromatographies successives, l'acide stéarique se trouve dans la partie inférieure de la colonne et l'acide palmitique dans la partie supérieure. (Italien.)

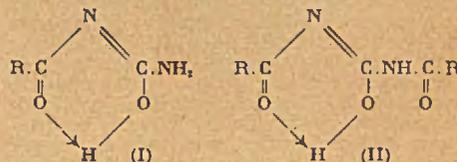
Déterminations de poids moléculaires dans une série de méthylesters polyméthacryliques, par différentes méthodes (osmose, viscosimétrie et titrage par précipitation); SCHULZ G. V. et DINGLINGER A. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 136-162). — Un méthylester méthacrylique est polymérisé dans des conditions très variées, et les polymérisats sont séparés en fractions. On effectue sur ces dernières (dont les poids moléculaires vont de 13.000 à 650.000) des mesures osmotiques et viscosimétriques. On constate qu'il existe entre le poids moléculaire et l'indice de viscosité une relation bien définie, qui constitue une base sûre pour les déterminations de poids moléculaire par viscosimétrie. On détermine la répartition statistique des degrés de polymérisation dans les polymérisats. On peut en déduire la viscosité en fonction du poids moléculaire, pour les polymérisats. Les résultats sont contrôlés par des mesures osmotiques qui donnent des chiffres concordants. Le poids moléculaire des polymérisats (s'il est inférieur à 100.000) peut en outre être déterminé à l'aide de titrages par précipitation (solvant: benzène; agent de précipitation: cyclohexane). Pour différentes raisons et notamment parce que la valeur de la constante de viscosité K_m est indépendante des conditions de polymérisation, on est amené à conclure que les molécules des méthylesters polyméthacryliques ne sont vraisemblablement pas ramifiées.

Sur la condensation de la malonamide avec le formaldéhyde; RÖHRS W. et LANG S. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 109-116). — On fait une étude systématique de cette condensation, en chauffant en solution

aqueuse des proportions variables de malonamide et de formaldéhyde, en présence de divers catalyseurs (SO_2H_2 est le plus favorable). On montre la possibilité d'obtenir une résine artificielle de propriétés physiques satisfaisantes: dure, inodore et sans saveur, transparente et incolore. Mais la stabilité de cette substance laisse beaucoup à désirer: elle est déjà attaquée à froid par les acides et les lessives alcalines. On met en évidence la formation, comme produit intermédiaire, de la tétramide de l'acide méthylènedimalonique (I), $F. 247^\circ-248^\circ$.



Combinaisons moléculaires de dérivés de l'urée; OCHIAI E. et KUROYANAGI S. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 159, 1-12). — Par l'étude des systèmes binaires, on cherche à mettre en évidence l'existence de combinaisons moléculaires entre les alcorylurées, arylurées, acylurées d'une part, et les phénols, les acides carboxyliques, le pyramidon d'autre part. On constate que la méthylurée, la phénylurée forment des combinaisons avec le *p*-nitrophenol, la résorcine. Les monouréides (monopropionylurée) n'en donnent pas; mais les diuréides (*N,N'*-dipropionylurée) en donnent avec résorcine, *p*-nitrophenol, mercapto-2-méthyl-4-thiazol, phénylurée, phénylthiourée et diphenylamine. Les thiourées ont beaucoup moins tendance que les urées à s'additionner aux phénols. Il résulte de cette étude que l'urée, ses dérivés alcovylés et arylés et les diuréides sont susceptibles de former des combinaisons moléculaires avec les composés contenant un H actif ou un groupe NH acide. On admet que ces combinaisons prennent naissance par liaison d'hydrogène. Les monouréides ne peuvent en donner, parce que en tant que pseudourées (I)



ils forment un cycle stable par chélation entre énol et carbonyle. Les diuréides (II) ont un carbonyle de plus, qui permet l'addition.

COMPOSÉS AROMATIQUES

lène dimérisé. La condensation donnerait d'abord une dioxydiphényltétraline qui en réagissant avec la quinone s'aromatiserait avec formation simultanée d'hydroquinone. Une nouvelle deshydrogénation, avec cyclisation, conduirait finalement au composé trouvé, qui répond peut-être à la formule (I). La distillation de ce corps sur poudre de Zn donne un hydrocarbure, jaune citron $F. 207^\circ-210^\circ$ (sublimable), de formule possible (II).



(I)

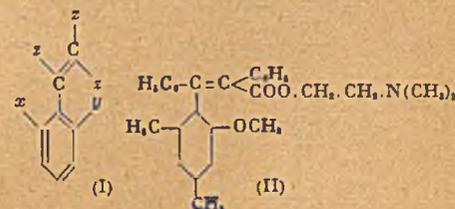


(II)

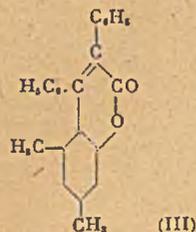
Le styrène réagit de même avec la naphto-

quinone-1,4, mais non avec l'antraquinone, qui est sans action sur la polymérisation.

Empêchement à la rotation dans les dérivés orthosubstitués du styrène; WITTIG G., OFFERMANN A. et FABER K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 61-71). — De même que les diphenyles *o*-substitués, les dérivés du styrène du type (I) doivent être dédoublables en antipodes optiques, ce qui supposerait un empêchement à la rotation des groupes phényle et vinyloxy autour de leur axe commun. Pour le prouver, on prépare le diméthylaminoéthanoylester de l'acide méthoxy-2-diméthyl-4,6- α , β -diphénylcinnamique

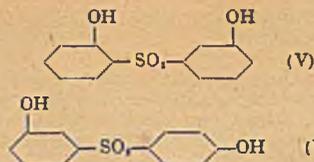
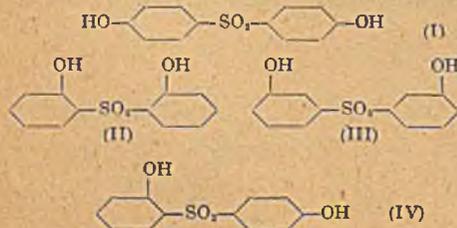


(II). Ce produit donne avec l'acide (+)- α -bromocamphresulfonique un sel bien cristallisé, d'où l'on retire effectivement par



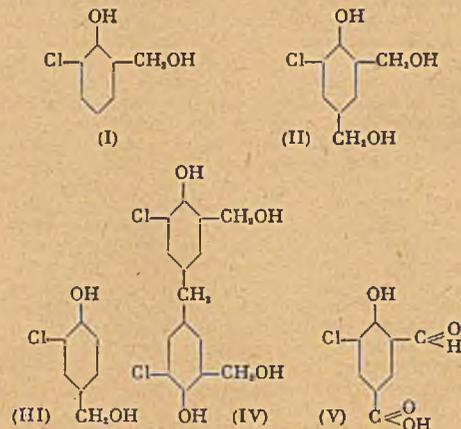
précipitation fractionnée un composé optiquement actif $[\alpha]_D^{20} = +75^\circ$; aminoester correspondant: $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$. Ces composés se racémisent assez rapidement. Pour préparer le corps (II) on est parti du benzoate du diméthyl-3,5-phénol, qui a donné par chauffage avec Cl_3Al le *benzoyl-2-diméthyl-3,5-phénol*, F. 139°-140°. Ce dernier traité par l'anhydride phénylacétique, a donné la *coumarine* de formule (III) F. 169°-170°, que l'on a transformée par HONa en acide coumarique correspondant, puis méthylié en *acide méthoxy-2-diméthyl-4,6- α , β -diphénylcinnamique*, F. 203°-204°. Enfin la condensation avec le β -chloréthyl-diméthylamine a donné le composé (II), F. 80°-82°, *picrate* F. 158°-159°.

Contribution à la connaissance des dioxydiphénylsulfones; MACHEK G. et HAAS H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, 160, 41-64). — Les composés (I), (II), (III) étaient connus depuis longtemps; on corrige cependant des erreurs commises à leur sujet, et on prépare les composés dissymétriques (IV), (V), (VI) jusqu'ici inconnus. La préparation de (I) par action directe de l'oléum à 30 0/0 SO_2 sur le phénol donne comme sous-produit un isomère F. 186°, en très petite quantité, dont l'identité avec (IV) est établie. On ne trouve pas trace de (II) dans cette réaction. Une nouvelle synthèse de (I) est effectuée à partir de l'anisol. Par action de SOCl_2 , on a le diméthoxy-4,4'-diphénylsulfure, qui est oxydé par MnO_2/K en *diméthoxy-4,4'-diphénylsulfone* F. 130°. Cette dernière, déméthylée par Cl_3Al , donne la *dioxy-4,4'-diphénylsulfone* (I), F. 245° (*dérivé diacétylé* F. 165°). On prépare (II) par condensation de l'o-iodanisole et de l'o-thiogalacol, suivie d'oxydation, puis de déméthylation. On trouve pour la *dioxy-2,2'-diphénylsulfone* (II) F. 191°, au lieu de 165° indiqué antérieurement. La condensation de Cl_2S avec le *p*-bromophénol, suivie de débromuration et oxydation, conduit également à (II) et non à (III) comme on l'a prétendu. La *dioxy-3,3'-diphénylsulfone* (III), F. 192°-193° (*dérivé diacétylé* F. 102°) peut être synthétisée par nitration de la diphénylsulfone, suivie de réduction puis diazotation, ou par condensation du *m*-thiogalacol avec le *m*-iodanisole, suivie d'oxydation et déméthylation. On prépare de même les dioxydiphénylsulfones dissymétriques: *dioxy-2,4'-diphénylsulfone* (IV) F. 183°-184° (*dérivé diacétylé* F. 134°-135°), obtenue à partir de l'o-thiogalacol et



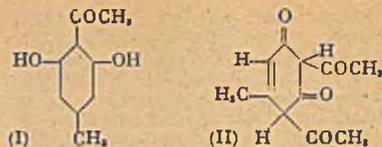
du *p*-iodanisole, ou du *p*-thiogalacol et de l'o-thioanisole; *dioxy-2,3'-diphénylsulfone* (V) F. 127° (*dérivé diacétylé* F. 108°), obtenue à partir du *m*-thiogalacol et de l'o-iodanisole ou de l'o-thiogalacol et du *m*-iodanisole; *dioxy-3,4'-diphénylsulfone* (VI) F. 163° (*dérivé diacétylé* F. 93°) obtenue à partir du *m*-thiogalacol et du *p*-iodanisole, ou du *p*-thiogalacol et du *m*-thioanisole.

La condensation de l'o-chlorophénol avec le formaldéhyde; HANUS F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 254-265). — Dans un travail antérieur sur cette condensation (*Ibid.*, 1939, 152, 127) on avait cru isoler un seul produit, que l'on avait pris pour l'o-chlorophénol-*o*-monoalcool (I). On montre ici qu'en réalité la réaction donne principalement l'o-chlorophénol-dialcool (II), F. 117°-119°, très soluble dans l'eau, et un peu d'o-chlorophénol-*p*-monoalcool (III), F. 124°. On n'a pu isoler en aucun cas (I); le produit



décrit antérieurement comme tel était en fait un mélange de (II) avec un peu de (III) et du composé diphénylméthanique (IV). La présence de (I) dans la réaction est cependant mise en évidence en oxydant par le *m*-nitrobenzènesulfonate le mélange d'alcools; en fractionnant le mélange d'aldéhydes formés, on en retire un peu d'o-chlorophénol-*o*-monoaldéhyde, F. 54°-55° (*ozime*, F. 167°-168°, *semicarbazone*, F. 240°-243°). L'oxydation de (III) donne l'o-chlorophénol-*p*-monoaldéhyde, F. 127°-128° (*semicarbazone*, F. 212°); celle de (II) donne l'o-chlorophénol-dialdéhyde, F. 127°-128° (*diozime*, F. 203°-203°) et un acide o-chlorophénol-aldéhydecarbonique de formule probable (V), F. 227°-228° (*semicarbazone*, F. 260°-263°).

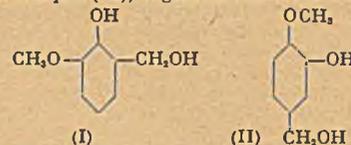
Sur la migration des groupes acyles dans l'orcine; MAUTHNER F. (*J. prakt. Chem.*, 1942, 160, 38-40). — On cherche à préparer la *p*-orcacétophénone (I) à partir de la diacétylorcine, par la méthode de migration des groupes acyles (*Id.*, 1933, 136, 205; 1934, 139, 293; 1937, 147, 289). En réalité, le traitement de la diacétylorcine par Cl_3Al , en solution dans le nitrobenzène, donne comme produit principal le *dicétyldiacétylméthyltrahydrobenzène* (II), F. 93°-94° (*mono-p*-nitro-phénylhydrazone, F. 225°-226°). On obtient seulement une petite quantité de (I), F. 147°-148° (*p*-nitrophényl-



hydrazone, F. 257°-258°), et un sous-produit non identifié, F. 55°-56°.

La dégradation du diphenyl-1,8-octatétraène en phényl-7-heptatriénal-1; KARRER P. et OBST H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1191-1192). — En traitant le diphenyl-1,8-octatétraène par MnO_2/K en milieu sulfurique, il se forme de la benzaldéhyde et du phényl-7-heptatriénal-1 F. 112°-113° (*ozime* F. 186°-187°). (Allemand.)

Sur la réduction catalytique de l'o-vanilline et de l'isovanilline; MAUTHNER F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 321-324). — La réduction catalytique de l'o-vanilline en présence de Pd colloïdal préparé selon Paal donne l'alcool *o*-vanillique (I), huile incolore, jusqu'ici inconnu. Par le même procédé, on obtient à partir de l'isovanilline l'alcool *isovanillique* (II), aiguilles incolores F. 130°-



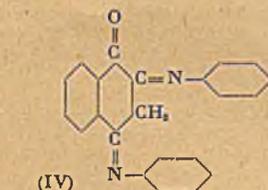
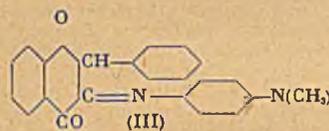
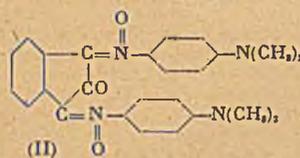
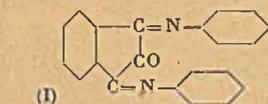
131°. On a préparé incidemment la *p*-nitrophénylhydrazone de l'isovanilline, aiguilles rouges jaunâtres F. 203°-204° qui n'était pas connue, ainsi que celle de la vanilline (F. 227°-228°).

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique. IV. Dérivés de l'acétophénone et de la chalcone; CHARDON NENS L. et VENETZ J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1278-1286). — La nitro-3-acétophénone réagit avec la *p*-nitroso-diméthylaniline en présence de CO_2Na , en donnant un produit très impur duquel on peut séparer par voie chromatographique une petite quantité de l' ω -(*p*-diméthylamino-anile) du (*nitro-3-phényl*)-glyoxal F. 170° après ramollissement. La nitro-4-acétophénone se comporte de manière analogue et l'on obtient avec un rendement un peu meilleur l' ω -(*p*-di-méthylamino-anile) du (*nitro-4-phényl*)-glyoxal F. 158°-160°. La nitro-2-acétophénone, dans ces conditions, ne semble pas réagir. La méthyl-4-nitro-3-acétophénone se condense avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ soit à la température ordinaire en milieu hydroalcoolique sous l'action de HONa , soit à 140° en présence d'un peu de pipéridine en donnant le *nitro-2-cinnamoyl-4-toluène* F. 151°-152°. Ce dernier composé réagit avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en donnant le *p*-diméthylamino-anile de l'aldéhyde *nitro-2-cinnamoyl-4-benzoïque* se décompose vers 210° et il se condense avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ à 190°-200° en présence d'un peu de pipéridine avec formation de *nitro-2-styryl-1-cinnamoyl-4-benzène* F. 164°-165°. En traitant l'acide méthyl-4-dinitro-3,5-benzoïque par SOCl_2 , on obtient le *chlorure de l'acide méthyl-4-dinitro-3,5-benzoïque* F. 59°-60°. Ce dernier par condensation avec l'ester acétylacétique sodé et saponification du produit de condensation par SO_3H , donne la *méthyl-4-dinitro-3,5-acétophénone* F. 66°-67° (*phénylhydrazone* F. 255° avec décomposition). La méthyl-4-dinitro-3,5-acétophénone se condense avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ en donnant le *dinitro-2,6-cinnamoyl-4-toluène* F. 206°-207°. Ce dernier composé réagit avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ en présence de pipéridine en donnant le *dinitro-2,6-styryl-1-cinnamoyl-4-benzène* F. 191°.

(Français.)

Sur quelques dérivés du groupe de l'indane comme réactifs des amines. IV. Recherche de différentes amines au moyen de la méthyl-bindone; WANAG G. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 292-305). — De nombreuses amines aromatiques qui renferment un ou deux radicaux aromatiques reliés directement à N donnent avec le méthyl-bindone en milieu acétique une coloration verte.

Aniles de dicétones cycliques; PFEIFFER P. et HESSE T. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 315-320). — La condensation de l'indanone-2 avec le nitrosobenzène donne, à côté d'un produit rouge non identifié, le composé (I), cristaux opaques à reflet vert, F. 204°. L'indanone-2 donne avec la *p*-nitrosodiméthylaniline le composé (II), cristaux violets



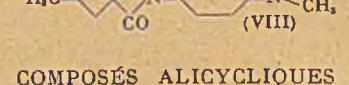
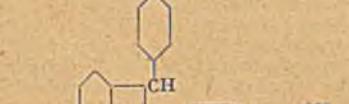
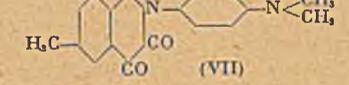
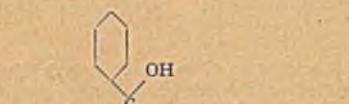
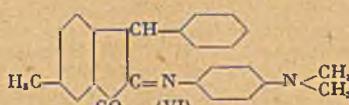
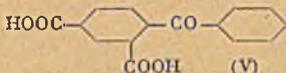
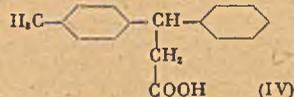
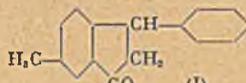
F. 228° (déc.). Avec la flavanone et la *p*-nitrosodiméthylaniline on a le composé (III) que l'on peut obtenir sous 2 formes: aiguilles rouges orangées F. 149°5 ou cristaux rouges foncés F. 153°. L' α -tétralone se condense avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en donnant le composé (IV), aiguilles violettes F. 217°.

Phénomènes d'autoxydation dans les aniles de la série de l'indane-dione. II.; PFEIFFER P. et ROOS H. H. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 159, 13-35). — Les aniles étudiés dérivent de la méthyl-6-phényl-3-

Contribution à la chimie des médicaments antilépreux; BUU-HOI, CAGNIANT P. et JANICAUD J. (*C. R.*, 1941, 212, 729-732). — Les auteurs complètent leurs résultats précédents sur la chimie de l'acide gorlique, signalent de nouveaux composés susceptibles d'application thérapeutique et rapportent une nouvelle série d'hydrogénations catalytiques faites par le Ni-Raney. Hydrogénation de l'hydnocarbate d'éthyle et du chaulmoograte d'éthyle à T et P ordinaires \rightarrow dihydrohydnocarbate d'éthyle, Eb., : 198°-200°, et dihydrochaulmoograte d'éthyle, Eb., : 216°-219°. Hydrogénation du Δ_1 -éthylcyclopentène, du cyclo-

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

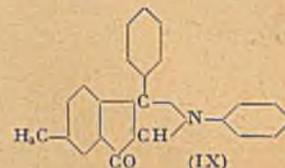
indanone (I) F. 92°, de la diméthyl-4.6-phényl-3-indanone (II) F. 121° et de la méthoxy-6-phényl-3-indanone (III) F. 59° (oximes-stéréoisomères F. 166°5 et 146°5). On prépare (I) par action de Cl₂Al sur le chlorure de l'acide β -*p*-tolylhydrocinnamique (IV). L'exactitude de la formule de (I) est établie en oxydant ce produit par NO₂H d : 1,1; on obtient l'acide benzophénonediacarbonique-2.4 (V) (méthylester F. 119°5) identique au produit synthétisé par oxydation chromique du benzyl-*m*-xylène. On prépare (II) par action de Cl₂Al sur le chlorure de l'acide β -*m*-xyllylhydrocinnamique (acide F. 120°5 obtenu par addition du *m*-xylène sur l'acide cinnamique, chlorure Eb.: 180°-184°). On prépare de même (III) à partir de l'acide β -*p*-anisylhydrocinnamique, F. 77° provenant de l'addition de l'anisol sur l'acide cinnamique (chlorure Eb.: 176°-182°). La condensation de (I) avec le nitrosobenzène donne le méthyl-6-phényl-3-indanedione-1.2-anile-2, violet foncé, F. 155° et un composé contenant un O de



COMPOSÉS ALICYCLIQUES

pentadiène et de l'indène \rightarrow éthylcyclopentane, Eb. 103°, cyclopentane, Eb. 50° et indane, Eb. 175°-176°. Hydrogénation de l'acide gorlique pur (I) (F. 6°) par Pt selon Adams \rightarrow acide dihydrochaulmoogrique (II), F. 71°-72°. Réduction du gorliate d'éthyle, du chaulmoograte d'éthyle et de l'hydnocarbate d'éthyle par Na et l'alcool amylique \rightarrow alcool gorlique (III), liquide incolore se solidifiant à la glacière, Eb., : 150°-152°, $[\alpha]_D^{20} = 43.2$ (dans CHCl₃), alcool chaulmoogrique (IV), Eb., : 170°-172°, et alcool hydnocarpique (V), Eb., : 151°-152°. Hydrogénation de ces alcools non saturés par Ni-Raney: (III) absorbe 2 H₂ \rightarrow (VI),

plus, jaune, F. 230°. Avec la *p*-nitrosodiméthylaniline (I) donne le méthyl-6-phényl-3-indanedione-1.2-(diméthylamino-4')anile-2, cristaux presque noirs, F. 146° (VI). Par



autoxydation (VI) se transforme en (VII), rouge orangé, F. 165°, qui chauffé avec HOK perd CO, en donnant (VIII), F. 267°5. La condensation de (II) avec le nitrosobenzène donne le diméthyl-4.6-phényl-3-indanedione-1.2-anile-2 violet, F. 96° et le composé isomère (IX) jaune clair, F. 138°. Avec la *p*-nitrosodiméthylaniline, (II) donne en même temps que le diméthylaminoanile normal, brun à reflet vert, F. 142°, un composé contenant un O de plus, rouge orangé F. 193°. Enfin (III) donne avec le nitrosobenzène le méthoxy-6-phényl-3-indanedione-1.2-anile-2, bleu acier F. 103° et avec la *p*-nitrosodiméthylaniline le diméthylaminoanile correspondant, noir verdâtre, F. 104°-105°, dont le produit d'autoxydation analogue à (VII) est brun rouge, F. 165°.

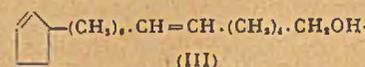
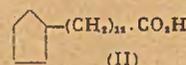
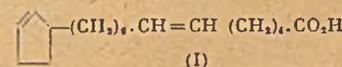
Sur la substantivité de quelques colorants azoïques dérivés de l'acide J; RUGGLI P. et LEUPIN O. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1170-1177). — Les auteurs comparent la substantivité de divers azoïques dans la constitution desquels entre l'acide J (acide amino-2-naphtol-5-sulfonique-7). Dans ce but, l'aniline diazotée a été copulée avec l'acide J lui-même, ses dérivés *N*-phénylé, *N*-benzoylé, *N*-amino-benzoylé, l'imine et l'urée correspondant à cet acide. Un tableau résume les valeurs comparées des substantivités de ces colorants azoïques.

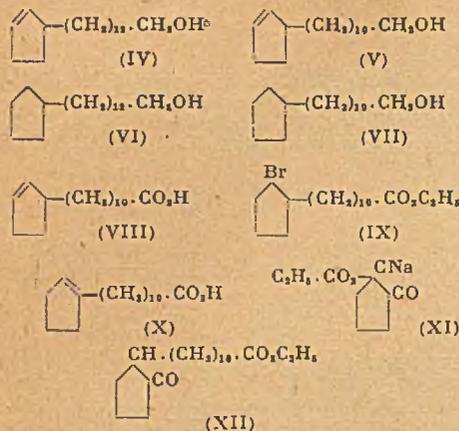
(Allemand.)

Les sels alcalins bleus de l' α -phyloquinone (vitamine K) et des composés analogues; KARRER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1146-1149). — La coloration bleue que donne une solution d' α -phyloquinone (et que donne aussi la vitamine K, cristallisée) avec une solution de C₂H₅ONa est due à la formation d'un sel. L'origine en est dans l'existence d'un CH, activé situé dans la chaîne latérale entre une double liaison de cette chaîne et une double liaison du noyau naphtoquinonique. Une structure semblable se rencontre dans l'ester diméthyl-lique de la dihydrocrocétine et dans la dihydrométhylbixine qui donnent avec les alcalis des colorations bleu et vert émeraude.

(Allemand.)

F. 37°, Eb., : 218°-223°; (IV) absorbe H₂ \rightarrow (VI) également; (V) absorbe H₂ \rightarrow





(VII), masse blanche cirreuse, F. 23°-24°, $E_{b,10}$: 191°-196°. Hydrogénation de l'alcool oléique \rightarrow alcool stéarique, $E_{b,10}$: 211°. Chimie de l'acide hydnocarpique (VIII): fixation quantitative de BrH à 0° sur l'hydnocarpate d'éthyle \rightarrow éther bromo-dihydrocarpique (IX), huile jaune indistillable, qui donne par saponification un mélange des acides hydnocarpique (VIII) et isohydnocarpique (X) $E_{b,10}$: 208°-212°, $[\alpha]_D^{20} = 35^\circ$ environ, mélange où le premier acide prédomine contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir. Action de INa + acétone sur le bromo-11-undécylate d'éthyle iodo-11-undécylate d'éthyle I-(CH_2)₁₀-CO₂C₂H₅, liquide incolore brunissant à la lumière, $E_{b,10}$: 193°-194°. Condensation de cet éther avec le cyclopentanone-carbonate d'éthyle sodé (XI) et saponification \rightarrow acide célohydnocarpique, $E_{b,10}$: 225°-235°, étherifié en l'éther (XII), $E_{b,10}$: 240°-242° adsorbant H₂ en présence de Ni Raney à T et P ordinaires.

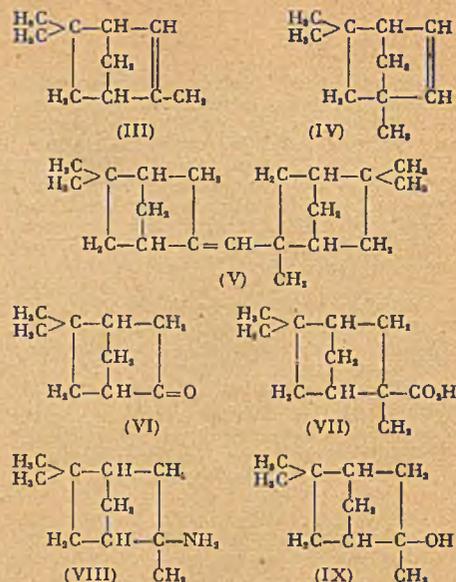
Parfums de la violette. X. Sur la prétendue synthèse de l'irone par Merling et Welde; Ruzicka L. et Brugger W. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 125-129). — On fait la critique du travail de Merling et Welde (*Ann.*, 1909, 366, 119) qui a encore actuellement les honneurs de la littérature chimique, et qui prétendait reproduire la formule de l'irone selon Tiemann et Krüger. Ruzicka et ses collaborateurs ont montré que cette formule est inexacte (*Helv. Chim. Acta*, 1933, 16, 1143). Mais Merling et Welde n'avaient même pas obtenu la formule supposée. En reproduisant leurs essais, on établit que leur produit intermédiaire présumé acide Δ_1 -cyclogéranique était en réalité de l'acide α -cyclogéranique. On en conclut que la soi-disant irone synthétique n'était autre que l' α -ionone. La synthèse de Verley (*Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 1205) est également contestée.

Polymorphie du tricyclohexyl-1.3.5-benzène. Dihydroterphényle; Hückel W. et Datow J. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 295-301). — Le tricyclohexyl-1.3.5-benzène, obtenu comme sous-produit de la condensation du cyclohexylbenzène avec le chlorure de cyclohexyle, a plusieurs points de fusion, selon le solvant dans lequel on l'a fait cristalliser. Cristaux rhomboédriques, F. 58°-65° (acétone), F. 78°-82° (benzène), biréfringents, F. 95°-100° (dioxan). Par cristallisation dans méthanol, éthanol, amylole, acétate d'éthyle et par sublimation on a des aiguilles, F. 68° (net). Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le cyclohexane est de 300 à 350; par ébullioscopie dans le dioxan on trouve une valeur environ double. On étudie d'autre part le dihydroterphényle, qui s'obtient par action de Na

sur le terphényle dans NH₃ liquide et dont la constitution n'était pas encore bien établie. Étude systématique de la préparation. Par action de Cl dans CCl₄ on a un dérivé chloré C₁₁H₁₀Cl₂, F. 135°-142°. La préparation du dihydroterphényle donne comme sous-produit un hydrocarbure, F. 152° dont on indique les réactions colorées, mais qui n'est pas identifié.

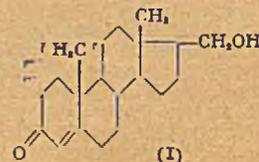
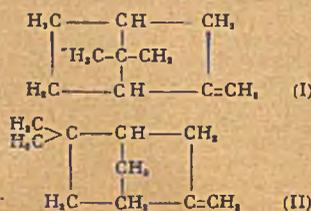
Sur la réaction des amines avec l'acide nitreux; Hückel W. et Wilip E. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 21-32). — Comme les amines aliphatiques, les amines alicycliques donnent avec l'acide nitreux un diazo labile dont le cation perd N₂ et tend à former concurremment l'alcool et le carbure éthylénique correspondants. Il peut en outre se former un ester avec l'acide utilisé, pour faire NO₂H. On pose ici la question de la solvation des ions intermédiaires lorsque le solvant est un alcool. On étudie l'action de NO₂Na + acide acétique sur la cyclohexylamine, en milieu hydroalcoolique, en faisant varier systématiquement la teneur en alcool. On n'a rien dans le méthanol et l'éthanol absolus. Dans l'éthanol dilué on obtient en proportion importante de l'éthoxy-cyclohexane, concurremment avec du cyclohexanol et du cyclohexène. Tout se passe comme si le cation cyclohexyle intermédiairement formé réagissait 8 à 10 fois plus vite avec l'éthanol qu'avec l'eau. En milieu purement aqueux, on a d'autant plus d'acétate de cyclohexyle que la concentration d'acide acétique est plus forte. On a d'autre part étudié l'action de NO₂Na + acide acétique, en milieu hydroalcoolique, sur la l-menthylamine: elle donne, à côté de l-menthol, acétate de l-menthyle et d'une trace de menthène, du l-menthyléthyléther et du d-néomenthyléthyléther (inversion de Walden). Dans le cas de la trans-carvomenthylamine I (l-néocarvomenthylamine) en milieu aqueux, on obtient 3 fois plus de trans-carvomenthol II (dinitrobenzoate F. 107°) que de trans-carvomenthol I (dinitrobenzoate F. 123°); il y a donc prépondérance de l'inversion de Walden. On a en outre un mélange de Δ_1 et Δ_2 menthènes, à 20 0/0 de Δ_1 .

La chimie des diterpènes synthétiques. I. Dimérisation des fenchènes avec les catalyseurs d'argile: β -difenchène; Toivonen N. J., Alfthan V., Bök L. H.; Erich M. I. et Heino E. K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 159, 70-114). — Le β -difenchène (V) est le premier diterpène cristallisé qui ait été obtenu synthétiquement. On le prépare à partir des fenchènes optiquement actifs: α -fenchène (I), δ -fenchène (IV), ou mélange de β -fenchène (II) et γ -fenchène (III) difficilement séparables. La dimérisation se fait à la température ordinaire par agitation avec une terre de Floride activée, avec ou sans addition d'un solvant indifférent (benzène, éther de pétrole). Dans le premier cas on peut suivre au polarimètre la dimérisation. Si le point de départ est (I), (III) ou (IV), il y a d'abord isomérisation en (II). De toute manière (II) se dimérise en donnant principalement (V), mais aussi un sous-produit liquide incomplètement identifié qui semble être un difenchène isomère. Ce dernier corps prend également naissance

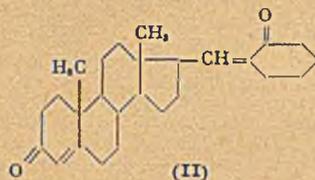


lorsqu'on poursuit l'action du catalyseur sur (V). On n'a pas réussi la dimérisation à partir des fenchènes racémiques. d - β -difenchène, F. 83°, $E_{b,10}$: 171°, $E_{b,100}$: 327°; l - β -difenchène, F. 83, $E_{b,10}$: 167°-169°; β -difenchène racémique, F. 56°-57° (obtenu à partir des antipodes). La formule (V) est établie par les propriétés suivantes. Par hydrogénation catalytique on obtient le dihydro- β -difenchène liquide incolore $E_{b,10}$: 178°-5. En solution acétique à froid ClH s'additionne en donnant l'hydrochlorure F. 79°. BrH en donnant l'hydrobromure F. 76°-78°. Par action de Br on a un monobromo- β -difenchène F. 48°-49° et un dibromo- β -difenchène F. 108°-109°-5. L'oxydation par MnO₂K ou par O₂ donne, à côté d'autres produits, la β -fenchocamphorone (VI), F. 64° (semicarbazone F. 199°) et l'acide β -fenchencarbonique (VII) F. 101° (chlorure $E_{b,10}$: 106°; o-toluïdide F. 163°; anhydride F. 95°; amide F. 172°-173°). La réaction d'Hoffmann appliquée à cette dernière amide conduit, en passant par l'uréide F. 285° (déc.), à l'amino-2- β -fenchane (VIII) F. 74° (hydraté), F. 242°-244° (sec), dérivé benzoylé F. 160° (VIII) a été reconnu identique au produit synthétisé par hydrogénation du β -fenchène. Nitration et réduction. Par diazotation de (VIII) on aboutit à l'hydrate de fenchène (IX), F. 67°-68°.

Sur les stéroïdes. XXIII. Homologues des hormones des glandes génitales I; Miescher K. et Wettstein A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1262-1268). — La réduction de l'ester méthylique de l'acide Δ_1 -oxy-3-étiocholénique par C₂H₅ONa dans le xylène bouillant donne le Δ_1 -oxyméthyl-17-androsténol-3 F. 209°-211° (diacétate, F. 136°-137°). L'oxydation de ce composé par CrO₃ donne l'acide Δ_1 -cétio-6-étiocholénique F. 258°-262° qui a été isolé sous forme de son ester méthylique, F. 134°-135°. Cet ester a été obtenu en déshydrogénant l'ester méthylique de l'acide Δ_1 -oxy-3-étiocholénique par la cyclohexanone en présence d'isopropylate de Al. En déshydrogénant le Δ_1 -oxyméthyl-17-androsténol-3 par la



cyclohexanone et l'isopropylate de Al, on a pu isoler la Δ_1 -oxyméthyl-17-androsténone-3 (I), F. 158°-159° qui donne un acétate, F. 114°-



115° (semicarbazone de l'acétate, F. 214°-215°) et un composé (II), F. 190°-193°. Oxydé par CrO_3 , la Δ_1 -oxyméthyl-17-androsténone-3 donne l'acide Δ_1 -cétio-3-étiocholénique.

(Allemand.)

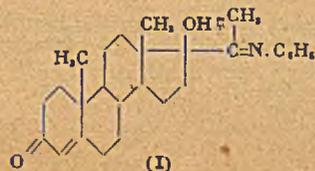
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LV. Préparation de l'acide $\Delta_{1,11}$ -oxy-3-prégnadiène-carboxylique-21 et de ses produits d'hydrogénation; PLATTNER Pl. A. et SCHRECK W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1178-1184). — Ester méthylique de l'acide Δ_1 -dioxy-3.7-androstène-acétylé-17, F. 159° (dérivé acétylé F. 117°; dérivé diacétylé: 2 formes, F. respectivement à 113° et 121°). En distillant le dérivé diacétylé précédent F. 113° sous pression réduite, on obtient l'ester méthylique de l'acide $\Delta_{1,11}$ -acétoxy-3-prégnadiène-carboxylique-21, F. 157°-158°. La saponification de ce composé donne l'acide $\Delta_{1,11}$ -oxy-3-prégnadiène-carboxylique-21, F. 249°-250° (ester méthylique, F. 188°-189°). Par oxydation de l'ester méthylique de cet acide, on obtient l'ester méthylique de l'acide $\Delta_{1,11}$ -prégnadiène-one-3-carboxylique-21, F. 151°-152°. L'hydrogénation partielle de l'ester méthylique de l'acide $\Delta_{1,11}$ -acétoxy-3-prégnadiène-carboxylique-21 par le Ni Raney dans l'alcool donne l'ester méthylique de l'acide Δ_1 -acétoxy-3-prégnène-carboxylique-21, F. 128°-129°. La saponification de ce composé donne l'acide Δ_1 -oxy-3-prégnène-carboxylique-21, F. 241°-242° (ester méthylique, F. 132°-133°). L'oxydation de ce dernier ester méthylique donne l'ester méthylique de l'acide Δ_1 -prégnène-one-3-carboxylique-21, F. 146°-147°. L'hydrogénation de l'ester méthylique de l'acide $\Delta_{1,11}$ -acétoxy-3-prégnadiène-carboxylique-21, en présence de Pt dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ donne l'ester méthylique de l'acide acétoxy-3-allo-prégnane-carboxylique-21, F. 150°-151°.

(Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LVI. Transformation du Δ_1 -17-éthynyl-androsténiol-3.17 en progestérone; GOLDBERG M. W. et AESCHBACHER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1185-1188). — En traitant le Δ_1 -17-éthynyl-androsténiol-3.17 par le sel de Hg de l'acétamide et en faisant agir SH, sur le produit de la réaction, on obtient le $\Delta_{1,11}$ -prégnadiène-ol-3-one-20, F. 211°-213° (acétate, F. 175°-177°; oxime, F. 219°-220° avec décomposition). Ce composé a été transformé par hydrogénation en Δ_1 -prégnénol-3-one-20 et ce dernier oxydé en progestérone.

(Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LVII. L'addition d'aniline au Δ_1 -éthynyl-17-androstène-diol-(3,17); GOLDBERG M. W. et AESCHBACHER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1188-1192). — En chauffant le Δ_1 -éthynyl-17-androsténiol-(3,17) dans l'aniline en présence de Cl₂Hg, il se forme le Δ_1 -dioxy-3.17-prégnénone-

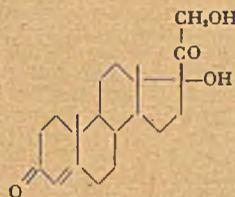


anile-20 F. 190°-192°. En oxydant ce composé par le butylate tert. d'aluminium dans un mélange d'acétone et de C_2H_4 , on obtient le Δ_1 -cétio-3-oxy-17-prégnénone-anile-20 (I) F. 221°-223°. En chauffant le diacétate du Δ_1 -éthynyl-17-androsténiol avec l'aniline en présence de Cl₂Hg, il se forme le Δ_1 -diacétoxy-3.17-prégnénone-anile-20 F. 207°-209°.

(Allemand.)

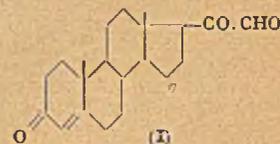
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LVIII. Transformation de l'éthynyl-17-androsténiol-3.17 en prégnadiénol-3; RUZICKA L., GOLDBERG M. W. et HARDEGGER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1294-1300). — En traitant le Δ_1 -éthynyl-17-androsténiol-3.17 par Na et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dans le xylène bouillant, on obtient le $\Delta_{1,11}$ -prégnadiénol-3, F. 132°-133° que l'on isole sous forme de son acétate, F. 143°-144°. En oxydant le prégnadiénol-3 par le butylate tert. de Al dans C_2H_4 et l'acétone, on obtient la prégnadiène-one-3 F. 142°-143°. Le prégnadiénol-3 absorbe 2 molécules H, en donnant l'allo-prégnanol-3, F. 137°-138° (acétate, F. 115°-116°). Ce composé oxydé par CrO_3 donne l'allo-prégnanone-3, F. 116°-117° (semicarbazone, F. 230° avec décomposition; hydrazone, F. 228° avec décomposition). En chauffant l'hydrazone avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ en présence d'hydrate d'hydrazine, on obtient l'allo-prégnane. (Allemand.)

Sur les composants de la cortico-surrénale et les substances analogues. XXVI. Preuve de l'appartenance de la substance S à la série (β)-17; REICHSTEIN T., MEYSTER C. et v. EUW J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1107-1113). — Par l'action de l'acide périodique sur la substance S, on obtient un acide $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_7$, F. 232°-240° avec décomposition. Cet acide donne un ester méthylique, F. 216°-218° qui est identique à l'ester méthylique de l'acide cétio-3-oxy-17-(β)-étiocholénique-4 obtenu par oxydation de l'ester méthylique de l'acide dioxy-3-(β)-17-(β)-étiocholénique-5. Ces résultats permettent d'attribuer à la substance S la formule suivante:



Sur les constituants de la cortico-surrénale et les substances analogues. XXVII. Δ_1 -cétio-3-androstényl-glyoxal-17 et substances apparentées; REICH H. et REICHSTEIN T. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1124-1138). — En chauffant le chloro-21 ou le bromo-21-prégnène-5-ol-3-one-20 avec un excès de pyridine on obtient respectivement le chlorure de pyridium-21-prégnène-5-ol-3-one-20 F. 289°-290° avec décomposition ou le bromure de pyridium-21-prégnène-5-ol-3-one-20, F. 300° avec décomposition. En traitant l'un ou l'autre de ces composés par la nitrosodiméthylaniline, on obtient l'oxy-3-étio-cholénol-5]-N-[p-diméthylamidophényl]-nitroène, F. 133°-134°. Ce composé agité avec ClH étendu donne le prégnène-5-ol-3-one-20-al-21 qui est difficile à purifier et qui a été obtenu sous 2 formes l'une F. 135°-136° et l'autre F. 170° (dioxime, F. 285°-290°; quinoxaline, F. 229°-231°; dianile, F. 85°-90°). Ce composé donne avec ClH dans CH_3OH le prégnène-5-ol-3-one-20-al-21-diméthylacétal, F. 112°-113°, $[\alpha]_D^{25} = +39.1 \pm 1$. En oxydant ce composé par l'acétone et le tert-butylate d'aluminium, on obtient le prégnène-

4-dione-3.20-al-21-diméthylacétal, F. 85°-86°. En hydrolysant ce composé, il se forme le prégnène-4-dione-3.20-al-21 (I) (Δ_1 -cétio-3-androstényl-glyoxal-17), mais on ne peut l'obtenir à l'état cristallisé par cette méthode. La chloro-21-progestérone, F. 203°-205° et la bromo-21-progestérone, F. 190°-191° ont été obtenues à partir de la chloro- ou de la bromo-prégnénolone par la méthode de Oppenauer. Chauffée avec la pyridine, la chloro-21-progestérone donne le chlorure de pyridium-21-prégnène-(4)-dione-(3.20), F. 274°-275° qui traité par la nitroso-diméthylaniline est transformé en [cétio-3-étio-cholénol-4]-N-[p-diméthylamido-phényl]-nitroène, F. 112°-118°. En agitant ce composé avec ClH dilué, on obtient avec un bon rendement la prégnène-4-dione-3.20-al-21 (I) F. 103°-



106° (monohydrate). Ce composé a une activité biologique plus faible que la corticostérone.

(Allemand.)

Sur les constituants des cortico-surrénales et des substances analogues. (XXVIII). Diacétate d'alloprégnanediol-3.21-one-20 et l'acétate d'alloprégnane-ol-21-dione-3.20; REICHSTEIN T. et v. EUW J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1209-1212). — En traitant l'acide acétoxy-3-étio-allocholénique par SOCl_2 , on obtient le chlorure de l'acide qui avec un excès de diazométhane donne l'acétate de diazo-21-allo-prégnanol-3-one-20 F. 134°-134°₅ (décomposition). Traité par HOK, ce composé donne le diazo-21-allo-prégnanol-3-one-20 F. 170°-172° (décomposition). Ce composé chauffé avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ donne l'acétoxy-21-allo-prégnanol-3-one-20 F. 202°-204°. En traitant ce composé par $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ dans la pyridine, on obtient le diacétate de l'allo-prégnanediol-3.21-one-20 F. 151°-152°₅ et en l'oxydant par CrO_3 , il se forme l'acétate de l'allo-prégnanol-21-dione-3.20 F. 197°-199°.

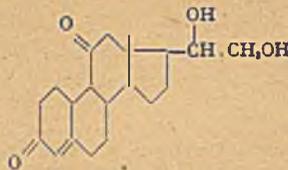
(Allemand.)

Sur les constituants des cortico-surrénales et les substances analogues. XXIX. Action du tétracétate de plomb sur l'acétate d'alloprégnanolone, l'acétate de prégnénolone et la progestérone; REICHSTEIN T. et MONTIGEL C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1212-1221). — En traitant l'acétate d'allo-prégnanol-3-one-20 par le tétracétate de Pb dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, on obtient comme produit principal le diacétate d'allo-prégnane-diol-3.21-one-20 et une petite quantité de triacétate d'alloprégnanetriol (3 β , 17 β , 21)-one-20 F. 190°-192° dont la constitution a été établie en la saponifiant partiellement par CO_2NaH , en oxydant le produit obtenu par l'acide périodique et en saponifiant énergiquement la fraction acide obtenue. On obtient ainsi l'acide dioxy-3 β -17 β -étio-allocholénique qui a aussi été obtenu dans la dégradation de la substance P provenant des capsules surrénales. L'acétate de prégnène-5-ol-3-one-20 réagit de la même façon avec le tétracétate de Pb. Il se forme principalement du diacétate de prégnène-5-diol-3.21-one-20 et une petite quantité d'un composé F. 182°-185° qui est probablement le triacétate de prégnène-triolone. En traitant la progestérone par le tétracétate de Pb, on n'a pu isoler après une séparation chromatographique très soignée du produit de la réaction qu'une quantité d'acétate de désoxy-corticostérone inférieure à 3 0/0. Le produit de la réaction renferme des substances à point de fusion plus

élevées qui n'ont pas été étudiées. Ces derniers résultats sont en contradiction avec ceux trouvés par Ehrhart et ses collaborateurs et ceux indiqués dans le brevet anglais 502474 de I. G. Farbenindustrie A. G. (Allemand.)

Sur les constituants des cortico-surrénales et les substances analogues. XXX. Substance T; REICHSTEIN T. et v. EUW J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1222-1227). — En partant des résidus 3 solubles dans C₆H₆, provenant des fractions C. 17. A. 2. et C. 17. A. 3 (Reichstein T., *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 1107 et Reichstein T. et v. EUW J. *Ibid.*, 1938, 21, 1197) et en les fractionnant par chromatographie, on a obtenu le diacétate d'une nouvelle substance appelée substance T, F. 212°-213°. Ce composé saponifié donne la substance T qui a été obtenue en trop petite quantité pour être purifiée. Cette substance oxydée par CrO₃ donne le même acide (acide de Kendall) que celui obtenu par l'oxydation de la corticostérone et de la déhydro-corticostérone. Le diacétate de la substance T est

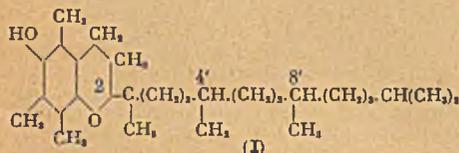
stable vis-à-vis de CrO₃. Ces résultats permettent d'attribuer à la substance T la formule suivante: (Allemand.)



Acide Cétio-7-oxy-3-étiocholénique et combinaisons analogues; REICHSTEIN T. et FUCHS H. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1160-1170). — En oxydant l'ester méthylique de l'acide acétoxy-3-étiocholénique-5 par CrO₃, on obtient l'ester méthylique de l'acide cétio-7-β-acétoxy-3-étiocholénique (I) F. 182°-186° qui cristallise et des caux-mères on a pu isoler l'ester méthylique de l'acide cétio-7-étiocholadiénique-3.5 F. 197°-199° qui se forme aussi en chauffant le composé précédent avec une solution CH₃OH

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

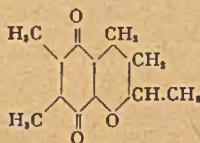
Les relations stériques de l'α-tocophérol et étude nouvelle des homologues inférieurs de l'α-tocophérol; KARRER P., KÖNIG H., RINGIER B. H. et SALOMON H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1139-1145). — L'α-tocophérol (et les diméthyltocol) contiennent 3 C asymétriques: 2, 4' et 8' (I).



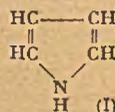
L'α-tocophérol naturel et l'α-tocophérol synthétique préparé au moyen du phytol naturel sont différents parce que le dernier de ces composés est racémique en ce qui concerne l'atome C 2, tandis que le produit naturel est un des 2 stéréoisomères possibles. Mais on ne sait rien concernant les relations stériques occasionnées par les atomes 4' et 8'. Les auteurs montrent que les dérivés (dinitro-3.5-benzoate F. 66°-67°, allophanate F. 174°-175° et p-nitrophényluréthane F. 130°-131°) des α-tocophérols préparés synthétiquement soit à partir du phytol naturel, soit à partir du phytol synthétique, sont identiques. L'α-tocophérol dérivé du phytol naturel est donc en ce qui concerne les atomes 4' et 8', un racémique ou un mélange de racémiques. En faisant cristalliser le bromocamphe-sulfonate du dl-α-tocophérol, on le scinde en fractions dont la moins soluble, F. 73°, [α]_D = + 39°,6 (+ 3°) et la plus soluble F. 52°; ce sont évidemment des composants d'un mélange de diastéréoisomères. Le bromocamphe-sulfonate du tocophérol naturel [α]_D = + 39°,9 (+ 3°). Il n'y a, au point de vue de l'action physiologique, aucune différence entre l'α-tocophérol naturel et les formes diastéréoisomères du tocophérol synthétique. Les auteurs ont comparé, au point de vue biologique, les trois dl-diméthyltocols et le dl-diméthyl-5.7-éthyl-8-tocol. dl-Diméthyl-5.8-tocol condensation du phytol avec la diméthyl-2.5-hydroquinone (allophanate F. 154°, p-nitrophényluréthane F. 112°); dl-diméthyl-7.8-tocol à partir de la diméthyl-2.3-hydroquinone (allophanate F. 146°). (Allemand.)

Étude de quelques oxychromanes et oxycoumaranes simples; KARRER P., ESCHER R. et RENTSCHLER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1287-1291). — En condensant

la triméthyl-hydroquinone avec le bromure de crotyle il se forme à côté du tétraméthyl-2.5.7.8-oxy-6-chromane, une certaine quantité d'éthyl-2-triméthyl-4.6.7-oxy-5-coumarane. F. 120° (allophanate, F. 214°). Ce composé est identique à celui obtenu en faisant agir la triméthylbenzoquinone sur l'ester propionyl-acétique. Les spectres d'absorption des allophanates des tétraméthyl-2.5.7.8-oxy-6-chromane, éthyl-2-triméthyl-4.6.7-oxy-5-coumarane et tétraméthyl-2.4.6.7-oxy-5-coumarane ont été déterminés et présentent des maxima et des minima d'absorption très voisins. En faisant réagir Br₂P sur le méthyl-3-butène-1-ol-3, on a obtenu le bromhydrate d'isoprène qui avec la triméthyl-hydroquinone en présence de Cl₂Zn donne le pentaméthyl-2.2.5.7.8-oxy-6-chromane. F. 95°. La condensation du bromure d'allyle avec la triméthyl-hydroquinone donne seulement le dérivé du coumarane. La formation d'un dérivé du chromane ou du coumarane dépend donc de la substitution du 3° atome de C du dérivé halogéné non saturé employé. Le poids moléculaire du produit d'oxydation rouge obtenu en faisant bouillir longtemps le tétraméthyl-2.5.7.8-oxy-6-chromane avec une solution de NO₂Ag dans CH₃OH a été déterminé dans C₆H₆. Les résultats obtenus conduisent à la formule C₂₂H₃₀O₆. Ce composé est la triméthyl-2.6.7-chromane-quinone-5.8 et à la formule suivante: (Allemand.)



Sur le caractère « ammonium » du pyrrole et de ses dérivés; WEITZ E. et SCHMIDT F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 211-232). — La formule (I) du pyrrole ne



rend pas compte du fait que le groupe NH n'est pas basique. Diverses formules modifiées ont été proposées, dans lesquelles le N est lié à plus de 3 valences. Leurs auteurs semblent avoir méconnu le fait que d'après ces formules mêmes le pyrrole doit avoir le

de CH. En hydrogénant I dans CH₃CO₂H en présence de PtO₂, on obtient un mélange des formes α et β de l'ester méthylique de l'acide acétoxy-3-oxy-7-étio-allocholannique. Ce mélange oxydé par CrO₃ donne l'ester méthylique de l'acide β-acétoxy-3-cétio-7-étio-allocholannique F. 176°-179°. Ce composé est acétylé et le mélange des acétates est chromatographié. On obtient ainsi l'ester méthylique de l'acide diacétoxy-3-(β)-7-(α)-étio-allocholannique F. 147°-149° et l'ester méthylique de l'acide diacétoxy-3-(β)-7-(β)-étio-allocholannique F. 159°-162°. La saponification de ces esters donne respectivement l'acide dioxy-3-(β)-7-(α)-étio-allocholannique F. 252°-257° (ester méthylique F. 194°-197°) et l'acide dioxy-3-(β)-7-(β)-étio-allocholannique F. 230° environ (ester méthylique, F. 224°-229°). En oxydant les deux esters méthyliques précédents par CrO₃, on obtient le même ester méthylique de l'acide dicéto-3.7-étio-allocholannique F. 194°-197°. En réduisant cet ester par la méthode de Clemmensen et en saponifiant, on obtient l'acide étio-allocholannique. (Allemand.)

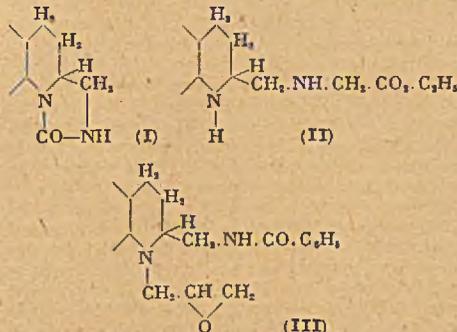
caractère d'un radical ammonium. A ce point de vue, le pyrrole serait à rapprocher des dihydrodipyrroyles, des diaryl- et des triarylamines dont le caractère basique est très déficient. A la différence de ces produits, le pyrrole ne forme pas de perchlorate par traitement avec ClO₄Ag + I. Un autre critérium, du caractère ammonium (ou cation) d'un composé organique est la propriété de former avec les quinones des produits d'addition (quinhydrone) fortement colorés et facilement dissociables. Le pyrrole et ses dérivés ont bien cette propriété. On prépare les quinhydrone du triméthyl-1.2.5-pyrrole avec le chloranile, la dichloro-2.6-p-benzoquinone, la dichloro-2.3-naphthoquinone-1.4; celles du diméthyl-2.5-pyrrole avec le chloranile, la dichloro-2.6-p-benzoquinone, la dichloro-2.3-naphthoquinone-1.4; celle du diméthyl-2.4-pyrrole avec la dichloro-2.3-naphthoquinone-1.4 (solutions acétoniques bleues à violettes, produits cristallisés bruns). On constate que l'introduction de groupes CH₃ dans la molécule provoque un approfondissement général de la couleur de la quinhydrone. Par contre les groupes acétyl, carbéthoxy provoquent un éclaircissement. L'α-acétyl pyrrole forme un perchlorate. L'abaïssement du caractère ammonium dans ce produit et dans la pyrrolaldéhyde, du fait de l'introduction d'un groupe CO, s'explique par la formation d'un dipôle. L'indole et le carbazole, systèmes cycliques dérivés du pyrrole, donnent également des quinhydrone. On en prépare notamment avec la naphthodiquinone et la quinizarine-quinone. Avec les mêmes quinones, on prépare aussi les quinhydrone du N-méthyl, du N-éthyl et du N-phénylcarbazole. Enfin, il est connu que les composés ayant le caractère de radicaux cations se dissolvent dans SO₂, liquide avec apparition d'une coloration. C'est effectivement le cas des pyrroles, indoles et carbazoles. On a même pu isoler les combinaisons du triméthyl-1.2.5-pyrrole avec SO₂, grosses aiguilles rouges foncées C₁₁H₁₁N.SO₂, F. 30°-5. et du N-phénylcarbazole avec SO₂, cristaux jaunes: C₁₁H₁₁N.SO₂

Nouveaux dérivés des aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine et tétrahydroisoquinoléine; GASSMANN A. et RUPE H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1241-1262). — Benzoyl-N-cyano-2-méthoxy-6-dihydro-1.2-quinoléine action de CNK et de C₆H₅COCl sur la méthoxy-6-quinoléine F. 127° (amidozime F. 148°-149° avec décomposition). Dans

cette réaction, il se forme comme produit secondaire de la *cyano-2-méthoxy-6-quinoléine* F. 176°-177°. En traitant ce composé par ClH et l'éther, on obtient l'amide correspondante F. 202°-203° qui, saponifiée, donne l'acide F. 235°-236° (décomposition). L'hydrogénation de la benzoyl-1-cyano-2-méthoxy-6-dihydro-1,2-quinoléine donne la *benzoyl-aminométhyl-2-méthoxy-6-tétrahydroquinoléine* F. 131°-132° (dérivé nitrosé-1 F. 138°-139°). En chauffant ce composé avec ClH concentré, on obtient l'aminométhyl-2-méthoxy-6-tétrahydroquinoléine Eb.₁₂ : 196°-197° (tartrate se décompose à 195°; perchlorate F. 278°; dichlorhydrate F. 224°-225°). En condensant cette base avec le pipéronal, on obtient une masse jaune résineuse qui ne cristallise pas. En la traitant par H₂ en présence d'un catalyseur au Ni, on obtient la (méthylènedioxy-3,4-benzylaminométhyl)-2-méthoxy-6-tétrahydroquinoléine F. 53°-54° (monochlorhydrate F. 212°-213°; dichlorhydrate F. 179°-180°). En condensant l'aminométhyl-2-méthoxy-6-quinoléine avec l'aldéhyde vétratrique et en hydrogénant le produit de condensation, on obtient la (diméthoxybenzyl-3,4-aminométhyl)-2-méthoxy-6-tétrahydroquinoléine (chlorhydrate F. 182°-183°). En condensant l'aminométhyl-1-tétrahydroisoquinoléine avec le pipéronal et en hydrogénant le produit de condensation, il se forme la (méthylènedioxy-3,4-benzyl-aminométhyl)-2-tétrahydroisoquinoléine (dichlorhydrate F. 248°-249° avec décomposition). En remplaçant le pipéronal par l'aldéhyde vétratrique, on obtient dans les mêmes conditions la (méthoxybenzyl-3,4-aminométhyl)-1-tétrahydroisoquinoléine (oxalate se décompose à 197°; chlorhydrate se décompose à 221°). Amino-1-benzoyl-aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine s'obtient en réduisant la nitroso-1-benzoylaminométhyl-2-tétrahydroquinoléine par la poudre de Zn dans CH₃CO₂H, F. 156°. Cette base a toutes les propriétés caractéristiques d'un dérivé de l'hydrazine et se condense avec les aldéhydes et les cétones. On a préparé le dérivé benzylidénique F. 158°-159°, le dérivé pipéronylidénique F. 184°-185° et le produit de condensation avec l'acétophénone F. 161°-162°. En traitant la benzyl-aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine par ClH concentré, on obtient avec un rendement de 93-95 0/0 l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine. En faisant agir le chlorure de l'acide nicotinique sur cette base, on obtient la *nicotyl-1(nicotyl-aminométhyl)-2-tétrahydroquinoléine* F. 175°-176°. Avec le chlorure de vétratroyle, il se forme la *vétratroyl-1-vétratroylaminométhyl-2-tétrahydroquinoléine* F. 168°. En condensant l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine avec l'aldéhyde vétratrique, il se forme un produit résineux qui réduit par H₂ en présence d'un catalyseur au Ni donne la (diméthoxy-3,4-benzyl-aminométhyl)-2-tétrahydroquinoléine F. 75° (chlorhydrate F. 191°-192°; sulfate F. 161°-5). Avec le pipéronal et en opérant comme précédemment, on obtient la *méthylènedioxy-3,4-benzyl-aminométhyl)-2-tétrahydroquinoléine* huile jaune (chlorhydrate F. 213°-214°; sulfate F. 177°-178°; phosphate F. 204°-205°). Par l'action du chlorure de l'acide nicotinique sur la méthyl-1-aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine en présence de pyridine dans l'éther absolu, il se forme la *méthyl-1(nicotyl-aminométhyl)-2-tétrahydroquinoléine* F. 159°-160° (dichlorhydrate F. 159°-160°; monochlorhydrate F. 223°). Si on fait agir le chlorure de vétratroyle sur la base monométhylée, on obtient la *méthyl-1-vétratroylaminométhyl-2-tétrahydroquinoléine* F. 161°-162°. En condensant la base monométhylée avec le pipéronal ou avec l'aldéhyde vétratrique et en réduisant les produits de condensation obtenus par H₂, on obtient respectivement la *méthyl-1(méthylènedioxy-3,4-benzyl-aminométhyl)-2-tétrahydroquinolé-*

ine (chlorhydrate F. 207°-208°) et la *méthyl-1(diméthoxy-3,4-benzylaminométhyl)-2-tétrahydroquinoléine* (perchlorate F. 193° avec décomposition). (Allemand.)

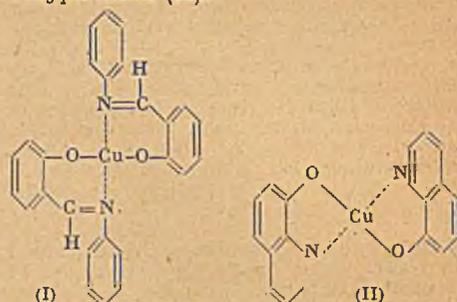
Aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine et ses dérivés; v. BIDDER H. et RUPE H. (*Helv. chim. Acta*, 1939, 22, 1268-1278). — Les composés suivants de l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine ont été préparés: *monochlorhydrate* F. 257°; *dichlorhydrate* F. 265° avec décomposition; *monobromhydrate* F. 235°-236° avec décomposition; *dérivé acétylé* cristallisé avec 2H₂O F. 48°-5-49°-5; *dérivé benzylidénique* F. 75°-76°; *monoformiale* F. 117°-5-118°-5; *dérivé monoformylé* très hygroscopique F. entre 20° et 40°; *uréthane* Eb.₁₀: 120°-125° (perchlorate F. 124° se décompose très facilement); *imidazolone* (I) F. 197°. L'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine donne avec l'ester éthylique de l'acide monochloracétique un composé (II) (oxalate F. 169°-170° avec décomposition). En condensant l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine avec l'oxyde d'éthylène, on obtient la *bis-(β-oxyéthyl)-aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine* F. 92°-93°-5 (dérivé monobenzoylé F. 115°-116°; dérivé tribenzoylé F. 95°-96°) et la (β-oxyéthyl)-amino-méthyl-2-tétrahydroquinoléine F. 105°-5-106°-5. Par l'action de l'oxyde d'éthylène sur le dérivé benzoylé de l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine, on obtient l'éthoxy-1-benzoylaminométhyl-2-tétrahydroquinoléine F. 113°-114°-5. Par l'action du même corps sur le dérivé N-méthylaminé, il se forme la *méthyl-1-diéthoxy-aminométhyl-2-tétrahydro-*



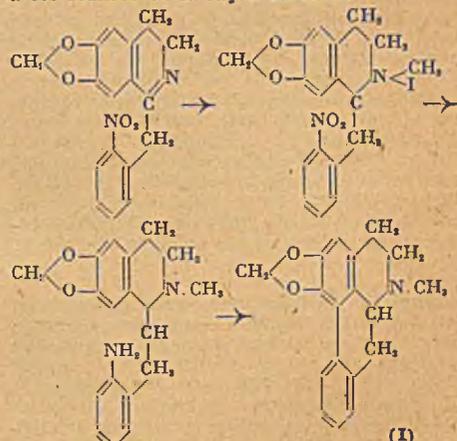
quinoléine Eb.₁₀₀₀: 177°-179°. En faisant réagir le dérivé benzoylé de l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine avec l'épi-chlorhydrine, on obtient le composé (III) F. 118°-119°. L'oxyde d'α-propyl-α-méthyléthylène réagit avec l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine en donnant le dérivé α-méthyl-n-propulique de l'aminométhyl-2-tétrahydroquinoléine (monochlorhydrate F. 171°-173° avec décomposition). (Allemand.)

Sur l'absorption de la lumière par les complexes polycycliques. II. Complexes cuivriques de la série de l'aldimine; VON KISS A., BACSKAI G., CSOKAN P. (*J. prakt. Chem.*, 1942, 160, 1-20). — On établit avec précision les courbes d'extinction de plusieurs sels complexes internes cuivriques polycycliques, ainsi que de leurs substances génératrices, pour les longueurs d'onde comprises entre 700 et 200 mμ. On discute le mécanisme de l'absorption de la lumière et la structure des complexes. Les courbes d'extinction ont des formes compliquées, déterminées par l'absorption des ions cuivriques et des atomes de liaison (O.N). Par suite de la forte influence mutuelle entre ions centraux et atomes de liaison, l'extinction du complexe n'est pas une propriété additive de ses substances génératrices. Il n'y a pas de relation simple entre la constitution chimique et l'absorption de la lumière par les complexes étudiés. On a examiné

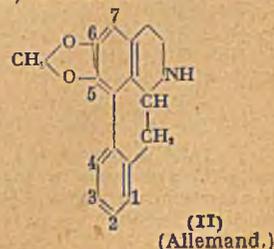
14 complexes, entre autres les complexes cuivriques de l'oxybenzylidène-aniline (I) et de l'oxyquinoléine (II).



Constitution et synthèse de l'alcaloïde anonaïne; BARGER G. et WEITNAUER G. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1036-1047). — Les auteurs ont repris l'étude de l'anonaïne qu'ils ont extraite de l'écorce de *Anona reticulata* L. par l'alcool à 95 0/0. Cet alcaloïde, C₁₇H₁₄O₂N, F. 122°-123°, [α]_D²⁰ = -52° (CHCl₃) donne un chlorhydrate F. 277°-5 (décomposition), un dérivé nitrosé, F. 229°-230°, un dérivé acétylé, F. 229°-230°, un dérivé N-méthylé (Chlorhydrate, F. 246°-247° avec décomposition). La dégradation de l'anonaïne par la méthode de Hoffmann conduit à un méthylène-dioxy-5,6-vinyl-phénanthrène, F. 87°. La synthèse de la d,l-anonaïne a été réalisée de la façon suivante: l'homopipéronylamine donne avec le chlorure de l'acide o-nitrophénylacétique, l'amide correspondante qui en présence de POCl₃ se condense en donnant la *nitro-2'-méthylènedioxy-5,6-benzyl-1-dihydro-3,4-isoquinoléine*, F. 165°. Ce composé réduit par Zn et Cl donne l' amino-2'-méthylènedioxy-6,7-benzyl-1-tétrahydroisoquinoléine (dichlorhydrate F. 257°). Ce composé est diazoté en milieu sulfurique et en chauffant la solution du diazonium obtenue, il se forme la d,l-anonaïne (chlorhydrate, F. 285° avec décomposition). Ce composé donne les mêmes réactions colorées que le produit naturel. La synthèse de la dl-N-méthylanonaïne (I) a été réalisée de la façon suivante:



Ces résultats permettent d'attribuer à l'anonaïne (II) la constitution suivante:

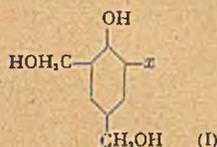


(II)
(Allemand.)

mentation d'acidité due à une libération de groupes acides, mais non de PO_4H . On observe en même temps une diminution de viscosité, et une augmentation de conductibilité et de pression osmotique. Les propriétés de solubilité des produits formés montrent que l'hydrolyse est profonde et laisse peu de liaisons entre les nucléotides.

Détermination à l'aide de titrages par précipitation, du poids moléculaire et de la forme des particules de quelques produits de dégradation de la gélatine; JIRGENSONS B. (*J. prakt. Chem.*, 1942, 160, 21-32). — Une gélatine purifiée par électrodialyse est dégradée par ébullition dans l'eau pure; les produits de dégradation sont soumis à l'épreuve du titrage par précipitation. On détermine ainsi les poids moléculaires ou micellaires moyens des produits obtenus. La concordance avec les valeurs trouvées par cryoscopie est très satisfaisante. Il est prouvé une fois de plus que le titrage par précipitation peut donner de bons résultats pour les poids moléculaires de l'ordre de 1.000 à 10.000. On étudie la relation entre la précipitabilité et la concen-

Contribution à la connaissance du processus du durcissement des résines de phénol-formaldéhyde. III.; HANUS F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 245-253). — Ayant étudié antérieurement (*Ibid.*, 1939, 152, 126 et 153, 327) la décomposition thermique des dialcools-phénols-*p*-substitués et le processus de leur résinification (formation de liaisons éthers), on prépare ici quelques dialcools-phénols-*o*-substitués afin d'examiner le comportement de ces produits. *o*-crésol-dialcool ($x = \text{CH}_3$) F. 94°; *galacool-dialcool* ($x = \text{OCH}_3$) F. 104°, 5-106°; *o*-cyclohexylphénol-dialcool ($x = \text{C}_6\text{H}_{11}$)



F. 104°-105°; *o*-chlorphénoldialcool ($x = \text{Cl}$) F. 117°, 5-119°. On essaie comparativement l'action de la chaleur sur ces substances et sur leurs isomères *p*-substitués. Comme dans le cas de ces derniers, on observe avec les ortho un dégagement graduel d'eau, puis de formaldéhyde, et l'apparition des dialdéhydes correspondantes. Mais on constate beaucoup moins de différences entre les divers phénols-dialcools *o*-substitués qu'entre les para, au point de vue de l'allure de la réaction. L'influence des substituants sur le processus du durcissement semble donc plus considérable lorsqu'ils sont en para que lorsqu'ils sont en ortho. D'autre part, on n'a pu isoler les dialdéhydes des ortho, mélangés d'impuretés huileuses. On les a identifiées par leurs réactions colorées, comparées à celles des produits synthétiques obtenus en oxydant les alcools par le m-nitrobenzènesulfonate de Na. *o*-cyclohexylphénol-dialdéhyde, F. 104°, 5-105°, 5 (en solution alcoolique coloration rouge avec Cl_2Fe), *dioxime* F. 174°-175° (en solution alcoolique, coloration vert foncé avec Cl_2Fe).

Sur les résines de phénol-formaldéhyde. II. La réaction des alcools-phénols

On cherche à déterminer le poids moléculaire moyen de l'*oligo-nucléotide* obtenu. On ne peut y parvenir par des mesures de viscosité, de conductibilité ou d'abaissement de point de congélation, car trop de facteurs indéterminés interviennent. Par la méthode de dialyse de Brintzinger on trouve des PM de 1030 à 1730: la molécule comprendrait

POLYPEPTIDES ET PROTIDES

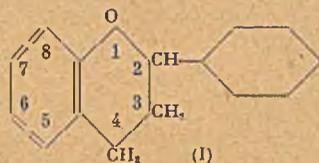
tration, pour la gélatine et ses produits de dégradation. Les droites qui représentent la précipitabilité en fonction du logarithme de la concentration ne sont pas parallèles, ce qui indique une forme allongée des particules en solution. On a constaté d'autre part que les produits de dégradation, comme la gélatine elle-même, sont plus facilement précipitables aux basses températures, qu'aux températures élevées, ce qui correspond à un changement de grosseur des particules.

Séparation chromatographique des produits de dégradation de la clupéine; WALDSCHMIDT-LEITZ E., RATZER J. et TURBA F. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 72-78). — La méthode de chromatographie des peptides récemment décrite et déjà

appliquée aux produits de dégradation du clupéane (*Ibid.*, 1940, 156, 55-64) est utilisée ici pour séparer les fractions résultant de l'action de la protéinase du pancréas sur la clupéine. En une seule opération d'adsorption on obtient 3 fractions non susceptibles d'un nouveau fractionnement et pour lesquelles le rapport N/NH₂ est respectivement égal à 17,9 et 5 (dans l'ordre d'adsorbabilité décroissante). Ces fractions sont reconnues identiques à 3 de celles qui avaient été obtenues à partir du clupéane (on en avait 4), mais existent ici en proportions différentes. La grandeur du rapport N/NH₂ est déterminée par la teneur en arginine; les monoaminoacides ne jouent qu'un rôle secondaire dans l'adsorbabilité.

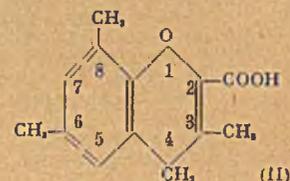
DIVERS

avec les substances non saturées; HULTZSCH K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 275-294). — Si l'on entreprend la résinification d'un *o*-alcool phénol par chauffage au-dessus de son point de fusion en présence d'une substance non saturée, on observe un dégagement d'eau, mais pas ou presque pas de formaldéhyde. A côté des produits de résinification, on obtient un composé sans groupes CH_2OH ni OH, ni double liaison, qui résulte cependant de la condensation de l'alcool-phénol avec la substance non saturée. On montre que les produits ainsi formés sont en général des dérivés chromaniques. En effet, la condensation de la saligénine avec le styrène donne le *phényl-2-chromane* (I) F. 45° Eb₁₁: 190° (en bon accord avec



les indications de la littérature). L'alcool diméthyl-3,5-oxy-6-benzylque donne de même avec le styrène le *diméthyl-6,8-phényl-2-chromane*, huile Eb₁₁: 195°; avec l'indène le *diméthyl-6,8-hydrinöchromane*, huile Eb₁₁: 205°; avec le capronate d'allyle (après saponification) le *diméthyl-6,8-oxy-2* (ou 3)-*méthylchromane* F. 96°. L'alcool *butyl-tert-3-méthyl-5-oxy-6-benzylque*, F. 64°, donne avec l'acide crotonique l'acide *diméthyl-3,8-butyl-tert-6-chromane-carbonique-2* F. 164°; avec le diéthylester maléique (après saponification) l'acide *méthyl-8-butyl-tert-6-chromane-dicarbonique-2,3*, F. 245° (trans). L'alcool *cyclohexyl-3-méthyl-5-oxy-6-benzylque*, F. 78°, donne avec l'acide crotonique l'acide *diméthyl-3,8-cyclohexyl-6-chromane-carbonique-2*, F. 158°. L'alcool *méthyl-3-oxy-6-benzylque* donne avec le diméthylester maléique (après saponification) l'acide *méthyl-6-chromane-dicarbonique-2,3*, F. 247°, 5. Dans certains cas les composés obtenus sont des dérivés benzopyraniques, par suite de l'élimination de 1 OH₂. Ainsi l'alcool dimé-

thyl-3,5-oxy-6-benzylque donne avec l'ester acétylacétique l'acide *triméthyl-3,6,8-benzopyrane-carbonique-2*, (II), F. 230°-235° (après saponification), et avec l'ester phénylpropionique l'acide *diméthyl-6,8-phényl-2* (ou 3)-*benzopyranecarbonique-3* (ou 2), F. 205°-



208° (déc.). Le furfurole, l'acide pyromucique ne réagissent pas.

Sur quelques nouveaux campho-sulfonates d'alcoïdes; MERCIER F. et DETRIE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 287-292). — On a préparé les campho-sulfonates des alcaloïdes des solanées: atropine, hyoscyamine, scopolamine et les campho-sulfonates des principaux alcaloïdes de l'opium: morphine, codéine, papavérine et de quelques alcaloïdes synthétiques voisins tels que l'éthylmorphine et la dihydro-oxycodéine. La dissociation des solutions de campho-sulfonate de narcoline rend impossible la préparation de solutions des campho-sulfonates des alcaloïdes totaux de l'opium. Les campho-sulfonates des alcaloïdes phénanthréniques de l'opium et de leurs dérivés présentent une solubilité très supérieure à celle des autres sels de ces corps.

Sur un alcaloïde de *Vallesia glabra*; HARTMANN M. et SCHLITTLER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 547-549). — A partir de feuilles d'anchoche, on isole facilement l'alcaloïde décrit par Stuckert et Paya (*Congrès de chimie de Buenos-Aires*, 1934) sous le nom de *vallesine*. Il ne s'agit pas en réalité d'une nouvelle base, ce corps se montrant identique avec l'aspidospermine extraite de l'écorce de quebracho blanc.

(Allemand.)

La densité et la capacité absorbante

de quelques échantillons de coton, de soie et de laine; HEERTJES P. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 91-103). — Au moyen de la détermination des densités vraies dans l'hélium et des densités apparentes dans l'air, H₂, C₂H₆ et H₂O de quelques échantillons de laine, l'auteur étudie le processus de teinture de la laine par les colorants acides et basiques ainsi que le processus de feutrage de la laine et en tire certaines conclusions. De plus, il a calculé les capacités absorbantes de la laine pour l'air et H₂ et discuté la nature de ces phénomènes d'absorption. (Anglais.)

L'effet prooxygène, altération provoquée du caoutchouc vulcanisé; CHOVIN P. (*C. R.*, 1941, 212, 797-800). — On a étudié l'action sur l'hydrocarbure caoutchouc de quelques prooxygènes typiques, dérivés organiques du Cu (acétylacétonate, oléate, linoléate, élaidate, stéarate, sulforicinate, heptanoate, nonanoate, undécénoate, érucate, diéthylthionethiolcarbamate), du Fe (acétylacétonate, oléate, linoléate, sulforicinate, nonanoate, sel du dibenzoylméthane), du Co (oléate, linoléate et sulforicinate de Co^{II}, acétylacétonate de Co^{III}) et du Mn (acétylacétonate), complexes métalliques (sels de la dithizone, du cupferron, du mercaptobenzothiazole, de l' α -nitroso- β -naphthol, de la benzildioxime, etc.). Le caoutchouc était mis en contact avec la solution du sel dans CHCl₃ et, après absorption, le solvant était chassé par étuvage ou chauffage sous vide. Les vitesses d'autoxydation étaient déterminées au manomètre de Dufraisse par comparaison avec celle d'un témoin. Les résultats montrent que les sels les plus actifs sont les sulforicinates de Co et Cu, les nonanoates de Mn, Fe et Cu, l'oléate de Cu, le linoléate de Mn, les acétylacétonates de Fe, Co, Mn, sous réserve des écarts dus à l'autoxydabilité initiale des lots essayés. Les complexes ont une activité beaucoup plus faible. L'essai des catalyseurs en mélange binaire ou ternaire ne fait pas ressortir de renforcement mutuel très prononcé.

Sur la chimie du caoutchouc; action particulière de divers agents non saturés

COMPAGNON P. et LE BRAS J. (*C. R.*, 1941, 212, 616-618). — L'hydrocarbure caoutchouc est susceptible de former des copolymères avec d'autres produits non saturés et plus particulièrement avec les monomères vinyliques dont le reste vinylic est attaché à au moins un atome, ou groupe d'atomes, de caractère électronégatif. La réaction s'effectue indifféremment sur le caoutchouc émulsionné ou le latex lui-même, et sur le caoutchouc brut mélangé au malaxeur avec le dérivé vinylique. Les réactions sont accélérées par l'addition de catalyseurs peroxydiques. Elles fournissent des produits crépés qui peuvent être travaillés et vulcanisés et qui possèdent dans certains cas des propriétés spéciales de gonflement ou de thermo-plasticité très intéressantes.

Sur la constitution de la gutta-percha d'Evonymus; STAUDINGER H. et FISCHER K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 158, 303-314). — On extrait des racines d'*Evonymus Europaea* un polyprène très voisin de la gutta-percha tropicale et du balata (même diagramme aux rayons X, même valeur de la constante Km de viscosité). Ce produit ne peut être fractionné par précipitation en ajoutant de l'acétone à la solution toluénique. Tout précipite, et tout se redissout par chauffage. Un fractionnement a cependant été réussi en refroidissant cette solution toluénique contenant de l'acétone, successivement à 18°, 15°, 5°, 0°. Les 2 premières fractions ont le même degré de polymérisation moyen, celui des 2 autres n'est qu'un peu plus faible. (Les mesures ont été faites par détermination des indices de viscosité, les constantes Km et K_{eq} ont été déterminées par les méthodes habituelles). D'après ces résultats on peut admettre que la gutta-percha d'*Evonymus* native est une substance homogène, donc les macromolécules ont toutes la même grandeur.

Sur la formation du pétrole; TREIBS A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 202-204). (Extrait d'une publication parue comme annexe au cahier n° 37 du V. D. Ch., 10 pages). — Discussion des hypothèses, d'où l'on conclut à la formation primitive, par des processus

biologiques divers, de produits de compositions très différentes, puis à des réactions purement chimiques de vieillissement. L'adsorption joue un rôle jusqu'ici insuffisamment précisé dans la répartition géologique des produits.

Nouvelles formules donnant le pouvoir calorifique de la houille et du coke; LEFEBVRE H. et GEORGIADIS C. (*C. R.*, 1941, 212, 1152-1154). — Les écarts entre les résultats donnés par la formule de Gontal utilisée en France et ceux de la mesure à la bombe atteignent souvent 1 à 2 0/0, à cause de la structure même de cette formule. L'auteur a établi deux formules empiriques permettant de calculer d'après l'analyse industrielle courante, le pouvoir calorifique à la bombe des houilles et des coques à ± 2 0/0 près.

Sur les vieillissements artificiels des brais de houille; VARLAN G. (*C. R.*, 1941, 213, 785-788). — Des essais ont été faits pour obtenir en quelques jours le vieillissement que les produits bitumineux acquièrent pratiquement en 10 ans. Les résultats les plus évidents sont ceux qu'on obtient en répétant sur le produit l'action de 25 cycles comportant chacun un certain nombre d'immersions en solutions acides ou alcalines, d'expositions à la pluie et aux radiations solaires et de séjours en atmosphère ozonisée ou refroidie. Le chauffage à 70° C pendant cinq jours donne des résultats très voisins des précédents et c'est lui qui a été adopté comme procédé standard pour le vieillissement artificiel des brais de houille. Cet essai, très simple, permet de classer rapidement les produits d'après leur valeur et de s'assurer de leur résistance avec le temps.

Sur les résultats des recherches sur le goudron de houille pendant les trente dernières années; KRUBER O. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 69-74). — Résumé des travaux relatifs à la découverte et à la séparation à l'état pur de nouveaux constituants du goudron de houille.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Étude des corps de la chimie biologique; DESLANDRES H. (*C. R.*, 1941, 213, 749-753). — Les lois énoncées précédemment — activation des éléments de l'atome par anneaux et sous-anneaux et égalité des fréquences émises par toutes les parties de la molécule — lois vérifiées déjà sur plus de 300 molécules, ont servi de base à une étude des molécules biologiques, en commençant par les plus simples, CO, CO₂, CH₂O, l'acide glycolique C₂H₄O₃, le glycérol, pour aboutir au cholestérol. Dans toutes ces molécules, comme dans les molécules inorganiques étudiées auparavant, chaque fréquence dite de vibration est un harmonique de plusieurs fréquences élémentaires rattachées à des arrangements différents des atomes et des électrons. Les nombreux arrangements des 74 atomes et des 216 électrons du cholestérol sont ainsi représentés par un nombre relativement faible de fréquences, dont le tableau donne l'analyse détaillée.

Absorption ultraviolette et décomposition photochimique des solutions aqueuses d'acide ascorbique dans l'ultraviolet; GUINAND S. et VODAR B. (*C. R.*, 1941, 213, 526-528). — En employant la photométrie photographique, les auteurs ont mesuré les densités optiques et enregistré les spectres d'absorption de solutions aqueuses d'acide ascorbique additionnées de CNK pour rendre la décomposition négligeable dans l'obscurité. La loi de Beer se vérifie pour les concentrations inférieures à 10⁻⁴ g/cm³, ce qui permet le dosage spectrophotométrique de l'acide. Dans les solutions extraites des tissus, où ce dosage peut être faussé par l'absorption due à d'autres substances, les auteurs préconisent un dosage différentiel de l'acide basé sur l'emploi de l'étrincelle.

Sur la destruction photochimique de l'acide ascorbique; VACHER M. et LORTIE Y. (*C. R.*, 1941, 213, 726-728). — La destruction a été réalisée en utilisant le rayonnement de luminescence d'un tube commercial à vapeur de Hg fonctionnant sous basse pression. Des solutions aqueuses d'acide ascorbique à 1/100000, protégées de l'oxydation par addition de CNK à 1/50000 et amenées au pH 6,5 par addition de ClH pur étaient soumises à l'action de ce rayonnement pendant des temps variables. Le phénomène de destruction semble à peu près indépendant du pH; il s'effectue dans des temps très courts — 5 à 10 secondes — et le caractère quasi monochromatique du rayonnement utilisé permet d'espérer une action photochimique sélective dans les solutions organiques complexes extraites des tissus végétaux ou animaux.

Sur la cinétique de l'oxydation de la vitamine C dans les solutions d'acide métaphosphorique. Application au dosage; SUSA A. (*C. R.*, 1941, 213, 706-708). — Le pouvoir réducteur des solutions d'acide l-ascorbique (vitamine C) dans PO₄H pur du commerce a été déterminé par microiodométrie au bout de temps allant de 6 à 720 heures. On a trouvé un minimum d'oxydation pour des concentrations relativement faibles en PO₄H (0,1 0/0, pH 2,6-2,7) ou une teneur faible en vitamine C (50 γ par cm³). On observe une décroissance brusque

des courbes pour les concentrations inférieures à 10⁻¹ 0/0 de PO₄H et une montée régulière pour les concentrations plus fortes. On peut supposer que le minimum correspond à la formation d'un composé d'addition, peut-être un sel d'oxonium; la diminution du pouvoir antioxydant des solutions plus concentrées serait due soit à son dédoublement soit à la disparition de PO₄H. Pratiquement l'oxydation de l'acide ascorbique dans PO₄H à 8 0/0, pour une durée d'un mois, s'effectue suivant une fonction linéaire du temps, avec un point anguleux des courbes vers le quinzième jour; mais à la température de la glacière le titre d'une solution d'acide l-ascorbique (1 cm³ = 50 γ) dans PO₄H à 0,1 0/0 est inchangé au bout d'un mois à 1 0/0 près. En se servant comme terme de comparaison de cette solution titrée, l'auteur a établi une technique, basée sur la décoloration du dichloro-2,6-phénolindophénol, qui permet le dosage de la vitamine dans les solutions pures et chez les végétaux.

Recherches radiobiologiques sur la taille et la structure du virus herpétique; BONET-MAURY P. (*C. R.*, 1942, 214, 263-266). — Une émulsion au 1/10 de cerveau de lapin, infecté par la souche herpétique B, a été rapidement centrifugée, ultrafiltrée par une membrane de la, puis soumise en ampoules spéciales au rayonnement total du radon. Le titrage de l'activité du virus était fait après injection intracérébrale sur Souris, par deux méthodes statistiques basées sur la détermination des survies moyennes. Les résultats, très concordants, montrent que l'atteinte du virus par une seule particule α suffit pour inactiver une unité infectieuse du virus. On trouve, pour le diamètre de la surface sensible offerte au rayonnement par les particules de virus, la valeur 220 mμ, égale à celle qui a déjà été déterminée pour le virus vaccinal, et en bon accord avec celle que d'autres auteurs ont obtenue par ultracentrifugation. Il y a dans cet accord un argument en faveur d'une non-organisation du virus, c'est-à-dire d'une macromolécule entièrement radiosensible.

Mécanisme des réactions antigène-anticorps et structure moléculaire des protéides; DERVICHIAN D. et GRABAR P. (*C. R.*, 1942, 214, 195-198). — La structure moléculaire des protéides proposée par l'un des auteurs (*Ibid.*, 1940, 211, 792 et 1941, 212, 86) sert de base à l'interprétation des phénomènes observés au cours des réactions de précipitation antigène-anticorps. La théorie conduit à une définition cristallographique de la spécificité et à des prévisions présentant un accord très satisfaisant avec les formules empiriques.

Potentiel d'oxydo-réduction du système hémoglobine-hydroperoxyde d'éthyle; POLONOVSKI M., JAYLE M. F. et FRAUDET G. (*C. R.*, 1941, 213, 887-889). — De nouvelles mesures ont été faites pour déterminer le mécanisme du comportement particulier de l'hydroperoxyde d'éthyle qui réagit moléculairement sur l'hémoglobine sans cependant en chasser l'oxygène. Les résultats établissent qu'il y a bien oxydation de Fe II en Fe III, mais avec formation d'un dérivé instable et incapable de passer à un degré d'oxydation supérieure comportant Fe IV. Ainsi se trouvent expliquées la différence d'activité enzymatique qui existe entre l'hémoglobine

et la méthémoglobine, et la possibilité pour le pigment sanguin de cumuler cette activité avec son rôle de transporteur d'oxygène.

Potentiel d'oxydo-réduction du système méthémoglobine-hydroperoxyde d'éthyle; POLONOVSKI M., JAYLE M. et FRAUDET M. (*C. R.*, 1941, 213, 740-742). — Les potentiels d'oxydo-réduction ont été étudiés sous atmosphère d'azote, en ajoutant progressivement une solution d'hydroperoxyde d'éthyle N/50 à une solution de méthémoglobine M/1000 tamponnée par une solution de phosphates. La courbe obtenue montre que le fer hémoglobinique passe par deux états successifs d'oxydation: l'un trivalent, caractéristique de la méthémoglobine, l'autre tétravalent, formé par action de l'hydroperoxyde sur le fer hémoglobinique. L'activité peroxydasique de la méthémoglobine est donc bien due à un changement de valence du métal. Ces résultats éclairent également le rôle de la porphyrine ferrique du coenzyme des peroxydases végétales et animales.

Variation en fonction du temps de l'activité optique des protéines totales du sérum sanguin en milieu alcalin; ROY M. et BOUTARIC A. (*C. R.*, 1941, 212, 573-575). — Les protéides totaux extraits d'un sérum de Bœuf par la méthode de l'acétone à froid ont été soumis à l'action de la soude en vue de l'étude du phénomène de racémisation. On constate que la présence de soude accroît notablement le pouvoir rotatoire initial, mais que, par suite de l'effet de racémisation, ce pouvoir diminue en fonction du temps d'autant plus rapidement que la soude est plus concentrée et la température plus élevée. La courbe relative aux protéides totaux est comprise entre les courbes relatives à la myxoprotéine et à la globuline, celles-ci étant très voisines l'une de l'autre et très écartées de la courbe de la sérum-albumine dont l'effet de racémisation est de beaucoup le plus important.

Relation entre certaines propriétés optiques des bactéries et leur forme géométrique vraie. Diffraction de la lumière par les cultures et symétrie de la bactérie; GUILLOT M. (*C. R.*, 1941, 212, 1100-1103). — L'étude systématique de l'irisation d'une culture sur gélose de *B. paratyphosum* A à 37° montre que cette irisation est due au fait que presque toutes les bactéries ont la même largeur alors que leur longueur varie. Cette interprétation fournit un premier critérium simple d'homogénéité morphologique d'une culture microbienne, en ce qui concerne au moins une des dimensions; cette homogénéité n'est complète que pour certaines bactéries isodiamétriques comme le *Staphylocoque*. Il a été possible d'autre part de mettre en évidence une orientation des bactéries réalisant, dans le cas de *B. typhosum*, une symétrie morphologique binaire et, dans le cas du *Staphylocoque*, une symétrie morphologique hexagonale.

Étude spectrophotométrique des solutions de bilirubine; ROY M. et BOUTARIC A. (*C. R.*, 1941, 213, 189-191). — La bilirubine présente un spectre d'absorption caractéristique dans la région bleu-violet du spectre. La densité optique relative à un certain nombre de longueurs d'onde a été déterminée sur des solutions chloroformiques

des solutions aqueuses stabilisées par la sérum-albumine, et aussi sur un sérum de Cheval dilué dans une solution tamponnée de Sørensen. Pour toutes les solutions de bilirubine, on trouve que le quotient de la densité optique par la concentration éprouve dans la région spectrale d'absorption la même variation : il croît d'abord avec la concentration, passe par un maximum puis décroît. Au contraire, pour le sérum, la densité optique varie sensiblement en raison inverse du coefficient de dilution et obéit très approximativement à la loi de Beer. La bilirubine existe donc dans les sérums sous un état particulièrement stable que la dilution ne modifie pas.

Sur l'application des lois de la viscosité à la détermination de la forme des molécules de protéines en solution; BURGERS J. M. (*Proc. Amst.*, 1940, 43, 315, 425-435 et 645-652). — En partant de formules mathématiques données par l'application des lois de la viscosité, en les utilisant avec les données expérimentales sur les dimensions de ces molécules et en comparant les résultats obtenus avec les vitesses de sédimentation mesurées expérimentalement sur des protéines, on arrive à la conclusion que le modèle représentant le mieux la molécule de protéine serait un cube possédant une sphère à chacun de ses sommets.

Tissus de cellules prismatiques contenant des biocolloïdes. — I. BUNGENBERG DE JONG H. G., KOK B. et KREGER D. R. (*Proc. Amst.*, 1940, 43, 512-521). — Description d'une méthode et d'un appareillage permettant d'étudier la coacervation des biocolloïdes et l'influence des différents milieux : pH, sels minéraux, etc. Le collodion, habituellement utilisé pour la formation des membranes, est remplacé ici par la cellulose, qui permet d'obtenir, entre autres avantages, des inclusions placées sur le même plan. La coacervation peut se faire de trois manières différentes, par séparation du coacervat en petites gouttes qui s'accroissent ensuite en nombre et en taille, jusqu'à ce qu'elles se réunissent en un seul coacervat sur le pourtour de la cellule en laissant une vacuole dans le milieu; il peut se former aussi de petites vacuoles, qui s'accroissent en nombre et en taille, puis coalescent en une large vacuole centrale; enfin, il peut se produire des filaments qui, en s'allongeant, se rencontrent et forment une masse plus ou moins régulière et vacuolée qui se fluidifie pour former le coacervat pariétal. On montre que, dans tous les cas envisagés, le coacervat est bien pariétal et que la cavité fluide centrale est réellement une vacuole. — II. Coacervation de la gomme arabique par le bleu de toluidine et phénomène accompagnant la dissolution du coacervat; BUNGENBERG DE JONG H. G. et KOK B. (*Ibid.*, 728-731). — Lorsque l'on place dans la membrane de collodine une solution de gomme arabique à 3 0/0 et que l'on fait passer sur cette membrane une solution très diluée de bleu de toluidine, la solution de gomme arabique se colore graduellement en violet de plus en plus foncé. Il y a accumulation du colorant. Si, à ce moment, on remplace le bleu par de l'eau distillée ou mieux par une solution très faible de ClNa, le coacervat bleu de toluidine-gomme arabique disparaît peu à peu, en même temps que les propriétés de surface sur la paroi de la cellule changent avec formation de vacuoles pulsantes dans la cellule; ces vacuoles sont chargées négativement. — III. a. Propriétés d'un coacervat complexe dans le champ électrique. b. Phénomène de polarisation; BUNGENBERG DE JONG H. G. et KREGER D. R. (*Ibid.*, p. 732-740). — Lorsque l'on applique un champ électrique à une cellule dont la

coacervation est terminée, la vacuolisation commence par se produire dans le coacervat pariétal à droite et à gauche de la vacuole, de façon plus marquée du côté de la cathode, quel que soit le signe du coacervat; au bout d'un certain temps, la cellule est partagée en deux parties : le coacervat d'un côté et la vacuole de l'autre. Si l'on continue, on voit que dans un groupe de cellules, les cellules de droite ont leur coacervat déplacé vers la gauche, celles de gauche vers la droite et celles du milieu ont leur coacervat rassemblé au centre de la cellule. Diverses hypothèses sont mises en avant à ce propos, et le pH est étudié à l'intérieur des cellules.

Recherches sur la caséine. III. Sur le fractionnement de la caséine et de la paracaséine au chlorure d'ammonium; CHERBULIEZ E. et JEANNERAT J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 952-959). — Les auteurs ont étudié l'homogénéité des fractions obtenues par la précipitation fractionnée par addition d'un acide, d'une solution aqueuse de caséinate en présence de certains sels neutres, notamment de 5 0/0 de ClNH₄. Les 4 fractions après purification se réduisent à 3 : caséine α , caséine γ et caséine δ . Les rendements sont les suivants : caséine α , 32,8 0/0; caséine γ , 48,7 0/0; caséine δ , 3,5 0/0; pertes, 15 0/0. On obtient les mêmes fractions en opérant en présence de l'ion Ca⁺⁺. L'action de la présure est pratiquement nulle sur δ et maximum sur le mélange de α et de γ , tandis que chacun de ces deux derniers constituants ne subit séparément qu'une coagulation incomplète. Les auteurs ont préparé de la paracaséine par les 2 procédés suivants : 1° la paracaséine est précipitée sous forme de son sel de Ca par emprésurage d'une solution de caséinate de Ca; le Ca est éliminé par redissolutions et reprécipitations successives; 2° on fait agir la présure sur une solution de caséine en absence d'ions Ca⁺⁺ et en amenant le pH de la solution à 4,6, on précipite alors la paracaséine. Les 2 échantillons de paracaséine ainsi obtenus paraissent identiques. On les a fractionnés par la même méthode que celle employée pour la caséine. On a obtenu 3 fractions para α , para γ et δ . La fraction δ ne constitue qu'une part très faible de la paracaséine. Les rendements en diverses fractions sont à peu près les mêmes pour un échantillon déterminé de caséine et de la paracaséine correspondante, sauf pour δ qui est presque absent de la paracaséine. — IV. La protéose de Hammarsten n'est pas un produit de dégradation de la caséine; *Ib.* (*Ibid.*, 959-961). — Les auteurs démontrent l'identité probable de la protéose de Hammarsten avec la fraction de la caséine qu'ils ont provisoirement désignée par δ . Au point de vue analytique, les 2 corps présentent une concordance parfaite. Leurs propriétés physiques sont également identiques. Le rendement en caséine δ est pratiquement le même que celui en protéose (environ 4 0/0 pour les deux). La protéose de Hammarsten ne saurait être considérée comme un produit de dégradation de la caséine qui se serait formé sous l'influence protéolytique de la présure; c'est au contraire un constituant préformé du mélange « caséine ».

(Français.)

Sur l'état du cholestérol dans le sérum sanguin. Destruction des cénapses cholestéroprotéidiques par les saponosides; TAYEAU F. (*C. R.*, 1941, 212, 575-577). — Les savons possèdent la propriété de « décoller » une partie des substances lipodiques liées aux protéides dans le sérum sanguin, pour venir se souder à leur place en formant de nouvelles cénapses protéides-savons. Les stérols ainsi libérés, extractibles par l'éther, sont probablement liés aux protéides par solvation de leur chaîne

latérale aliphatique sur les chaînes aliphatiques des protéides, tandis que les stérols qui résistent à l'action des savons et de l'éther seraient unis par solvation de leurs noyaux cycliques eux-mêmes aux molécules protéidiques. L'expérience a montré que des saponosides décollent quantitativement le cholestérol du sérum. On est ainsi amené à penser que le cholestérol est solvété sur des cycles ou noyaux formés dans les protéides par l'association de certains amino-acides.

Mesures de sédimentation et de diffusion sur des pectines; SAVERBORN S. (*Kolloid Z.*, 1940, 90, 41-50). — L'auteur a étudié 4 types différents de pectines (pectines naturelles, pectines extraites par un solvant organique, pectines hydrolysées, pectines nitrées) et a examiné leur comportement à l'ultracentrifugation, la diffusion et leur viscosité. On constate une grande différence de propriétés entre les pectines naturelles et les pectines extraites par un solvant à température élevée. L'hydrolyse durant 2 heures des pectines avec SO₂H, 1/20N produit une substance unifiée alors que les traitements par les solvants conservaient à la pectine son caractère propre. La nitration de substances du type pectine donne naissance à des nitropectines qui rappellent les nitrocelluloses et dont les constantes de sédimentation sont du même ordre de grandeur.

La chimie colloïdale du virus de la mosaïque du tabac; LAUFFER M. A. et STANLEY W. M. (*Kolloid Z.*, 1940, 91, 62-70). — Bibliographie et exposé sur l'état de la question : variations de la viscosité, de la vitesse de sédimentation, de la double réfraction des solutions.

L'état en solution et la capacité de gonflement de la caséine dans le lait; KUNTZEL A. et DOHNER K. (*Kolloid Beihefte*, 1940, 51, 277-358). — La caséine du lait est constituée principalement par des agrégats lâches de molécules d'albumine qui se rassemblent en particules sphériques, réfléchissant fortement la lumière, que l'on sépare par précipitation; le reste de la caséine est fortement dispersé ou réellement dissous. Dans les solutions d'urée, la dispersion de la caséine est telle que le P.M. est de l'ordre de 122.000. Les particules de caséine ont le comportement d'électrolytes colloïdaux et sont chargées négativement dans le lait naturel; les ions positifs correspondants sont Ca⁺⁺ ou NH₄⁺. Le reste de la molécule se comporte comme le reste paraffinique des molécules de savon et possède une légère lyotropie. En modifiant le degré d'acidité, on fait varier le comportement des particules colloïdales (par exemple, influence de l'augmentation d'acidité par fermentation). L'augmentation de l'ionisation a pour conséquence un gonflement des agrégats moléculaires colloïdaux, accompagné d'une augmentation de viscosité. Par suite de la nature amphotère de l'albumine, la caséine peut être transformée en chlorhydrate de caséine qui peut être particulièrement dispersé. Mais il semble que la caséine ait plus de propriétés acides que de propriétés basiques. Les solutions d'urée constituent un excellent solvant pour l'albumine; les molécules de caséine dispersées n'y subissent pas d'ionisation ni de gonflement. Au point isoélectrique, les molécules de caséine insolubles peuvent être dissoutes sans changement du groupe polaire de la caséine, soit par addition d'acides ou d'alcalis, soit au moyen d'un sévant. Hypothèses sur la dégradation de la caséine par dispersion après ionisation.

Action des fibrinates et caséinates alcalins comme catalase; FISCHER M. H.

et Suer W. J. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 13-20). — Les fibrinates et caséinates alcalins, obtenus par une méthode particulière de préparation, décomposent catalytiquement O_2H_2 . Il s'agit d'une véritable catalase, car un peu de ces substances décompose des quantités indéfinies de H_2O_2 . Certains sels ont une action inhibitrice pour les fibrinates, en particulier les sels de métaux lourds, les sulfates, les sulfures, les chlorates, les nitrates; au contraire, le phénol renforce l'action catalytique. Pour les caséinates, les iodures exercent une action accélératrice et les cyanures, chlorates et nitrates une action inhibitrice.

Histologie de la diffusion, d'après R. E. Liesegang; LEIGER K. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 115-123). — Exposé bibliographique.

L'argent et l'organisme; HEUBNER W. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 110-115). — L'injection d'Ag colloïdal dans les tissus de l'oreille et la cornée de lapins albinos aboutit à la formation lente et simultanée de cristaux de chlorure et de sulfure d'Ag. Discussion de l'apparition de ces cristaux en présence de chlorures alcalins et de lumière et apport de la théorie de Liesegang.

Contribution expérimentale à la structure fine du protoplasma non différencié; PFEIFFER H. H. (*Kolloid Z.*, 1941, 96, 355-358).

Un effet du vieillissement du blanc d'œuf; VON HAHN F. V. (*Kolloid Z.*, 1941, 96, 353-354). — L'auteur a étudié le vieillissement du blanc d'œuf, l'effet du chauffage et du battage. Les courbes de viscosité en fonction de la température sont très différentes selon l'âge de l'œuf; il semble qu'il y ait une transformation interne du blanc de l'œuf dans les premières 48 heures après que l'œuf ait été pondu.

Post-effets élastiques pour le muscle et élasticité cinétique; WEBER H. H. (*Kolloid Z.*, 1941, 96, 269-273). — Modèles rendant compte des phénomènes élastiques se produisant lors de l'extension de muscles. Les post-effets s'expliquent par la structure en fibres et en supplantant que les molécules sont en file les unes derrière les autres.

Morphologie et mécanique des fibres musculaires; WOHLISCH E. (*Kolloid Z.*, 1941, 96, 261-268). — On constate que le muscle présente une élasticité réversible très grande qu'on n'a pu observer que sur les extensions réellement très élevées; on a observé des élasticités de 200 0/0. Le module d'élasticité du muscle est extraordinairement faible; pour le muscle de grenouille, on trouve 0,001 kg/mm², alors que pour le caoutchouc, la grandeur observée est de 0,05 kg/mm². Mais le comportement du muscle pour les extensions faibles ou moyennes est anormal; on constate l'exis-

tence pour une extension de 35 0/0 du point d'inversion du muscle qui au delà se comporte normalement du point de vue thermoélastique. Étude des variations d'élasticité avec la température; discussion des travaux d'autres auteurs. Discussion du comportement de l'élasticité du muscle au repos.

Structure colloïdale des calculs biliaires; ASCHOFF L. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 107-109). — Concours apporté par la théorie de Liesegang de la précipitation périodique à l'étude de la formation des calculs biliaires.

Formation de zones d'après Liesegang, types des rythmes de l'organisme; KUSTER E. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 123-124).

La formation d'anneaux lors de la croissance des bactéries; SCHMIDT H. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 145). — Il ne semble pas que la formation d'anneaux soit due à l'alternance du jour et de la nuit. L'hypothèse la plus vraisemblable pour l'auteur est la formation locale de substances inhibitrices.

Recherches sur la prolifération rythmique du Bacterium vulgare (proteus); KNOLL H. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 135-144). — La prolifération rythmique de cette bactérie ne peut être attribuée à l'inanition ni à une surpopulation.

Formation de zones dans le protoplasma des cellules végétales; SCHOW L. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 161-162).

Les processus rythmiques dans le monde vivant; JORES A. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 163-164). — Il existe des processus dont le rythme est propre à l'organisme, comme les mouvements péristaltiques des intestins, les battements des cils, les mouvements des nageoires des poissons et d'autres processus, peu étudiés encore, qui suivent le rythme du jour et de la nuit, des mois, des saisons. Ce sont ces phénomènes qu'il y aurait intérêt à étudier.

Action de la centrifugation sur la viscosité du protoplasma vivant; KUSTER E. (*Kolloid Z.* (1939, 89, 237-238). — L'auteur montre que la centrifugation détruit l'échafaudage interne de la molécule, ce qui se manifeste par une variation de la viscosité.

Théorie statistique-cinétique, thermodynamique et signification biologique de l'élasticité analogue à celle du caoutchouc; WOHLISCH E. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 239-271). — Étude sur l'élasticité des tissus animaux et son rapport avec la contraction musculaire. Le problème qui se pose consiste à savoir si les forces qui

s'opposent à l'étirement du muscle contracté sont de nature cinétique; le coefficient d'allongement élevé et le faible module d'élasticité sont en faveur de l'hypothèse cinétique qui ne peut constituer une nouvelle théorie de la contraction musculaire, mais qui sert comme hypothèse de travail particulièrement féconde.

Signification de l'analyse capillaire pour la thérapeutique physique; LAMPERT H. et ROHLINGER H. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 271-286). — Description de la méthode d'analyse capillaire: chaque boue a une image capillaire spécifique. Les auteurs ont employé simultanément l'analyse capillaire et l'analyse de la luminescence capillaire appliquées à l'extrait alcoolique de la boue ou de la fange étudiée, pour caractériser chaque produit employé dans la thérapeutique.

Les réactions colloïdales dans le diagnostic céphalo-rachidien; HERRMANN W. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 297-301). — Préparation nouvelle, par voie photochimique, d'un sol d'or selon la méthode de Fowweather; ce sol est plus facile à préparer et plus reproductible que le sol d'or préparé par la méthode de Lange et Eicke et il est d'un emploi plus commode par la recherche des protéides pathologiques du liquide céphalo-rachidien. Description de la nouvelle réaction du collargol due à Riebeling; cette réaction, comme celle du sol d'or qui appartient au domaine de la chimie colloïdale, permettent de mettre en évidence, si on les emploie successivement sur un liquide donné, les substances pathologiques qu'il contient.

La radioactivité propre du sang humain et sa signification pour le problème de l'empoisonnement par le radium; KREBS A. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 309-310). — Emploi pour déterminer la radioactivité propre du sang d'un montage spécial comprenant un compteur de Geiger. Cette radioactivité varie avec la nourriture journalière, l'eau ingérée, la quantité de substances radioactives contenues dans l'air respiré. 1 cm³ de sang frais a une radioactivité de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} équivalent radium-gramme. Conséquences de cette valeur sur la quantité maxima de Ra à employer pour un traitement.

Suite de la contribution à la connaissance de la congorubine; HALLER R. (*Kolloid Z.*, 1941, 94, 199-203). — L'auteur établit qu'une solution de congorubine est en fait constituée par 2 phases dispersées à un différent degré de dispersion. Ces 2 phases peuvent être séparées par chromatographie à la température correspondant aux bains de matières colorantes; le filtrat entraîne la phase la plus dispersée et la congorubine indifférente est stable aux électrolytes. La phase adsorbée de dispersion plus faible correspond à l'élément habile de la solution dont la coloration varie par addition d'électrolytes.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Les infiniments petits chimiques minéraux et les phénomènes de la vie; BERTRAND G. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 216-227). — Revue.

La thermogénèse chez les Abeilles; MATHIS M. et COURTIN M. (*C. R.*, 1941, 212, 517-519). — Au cours des trois mois de réclusion totale qui séparent la fin de la ponte de sa reprise au printemps, les abeilles s'alimentent uniquement du miel mis en réserve. C'est l'ingestion de cet aliment

énergétique qui maintient la température de la ruche à une valeur acceptable. Pendant la « période de luttes fébriles » qui est celle des grands froids, ce relèvement de la température peut atteindre 10° C en une heure. L'accumulation du miel, plus considérable à mesure qu'on s'éloigne des régions tropicales, représente donc l'adaptation des sociétés d'abeilles au refroidissement progressif du milieu et les calculs faits par les auteurs permettent de fixer avec précision les quantités de miel que l'apiculteur doit

laisser aux insectes pour leur hivernage.

La survie de Souris, de lignée et d'âge différents, après une seule irradiation totale par les rayons X; DOBROVOLSKAJA-ZAVADSKAJA N., VERÉTEJNIKOFF S. et RODZÉVITCH M. (*C. R.*, 1941, 213, 704-706). — 325 Souris, réparties en séries de 6, ont été soumises à une irradiation totale en boîte de bois mince, à des doses variant de 600 à 650 r et pendant des temps de 10 à 15 minutes. Toutes choses égales d'ail-

phérol. Sauf le dernier qui s'obtient cristallisé, ce sont des huiles visqueuses. Ils ne sont pas oxydables et ne sont pas attaqués par NO_2Ag et Cl_2An . Les esters de l' α -tocophérol ont une activité vitaminique E comparable à celle de l' α -tocophérol. Les acétate, propionate, butyrate seraient plus actifs. (Allemand.)

La vitamine K de l'alfalfa; KARRER P. et GEIGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 945-948). — Les auteurs étudient les propriétés de la vitamine K, isolée de l'alfalfa et qu'ils appellent α -phyloquinone. Ce composé est huileux à la température ordinaire et cristallise aux basses températures. Sa formule brute peut être $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ - $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, ou $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2$ - $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_2$. L' α -phyloquinone est très rapidement détruite par la lumière solaire. Elle possède un caractère quinone. Elle est réduite par Zn et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ou par l'hydrosulfite de Na au stade hydroquinone et est très rapidement réoxydée par O_2 , atmosphérique. L' α -phyloquinone présente dans l'alcool à 80 0/0 un potentiel d'oxydo-réduction égal à + 0,005 volt. Dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et à la température ordinaire, l' α -phyloquinone fixe 4 molécules de H_2 . L' α -phyloquinone donne par acétylation et réduction la diacétyl- α -dihydrophyloquinone $\text{C}_{22}\text{H}_{36}(\text{COCH}_3)_2$. Ce composé absorbe par réduction 3 molécules de H_2 . Son spectre d'absorption est complètement différent de celui de l' α -phyloquinone. La vitamine K, isolée par Doisy et ses collaborateurs de la farine de poisson pourri présente le même spectre d'absorption que la vitamine K, isolée par les auteurs de l'alfalfa. Ces 2 substances sont donc très voisines l'une de l'autre. La vitamine K₁ a une plus faible activité antihémorragique que la vitamine K₂. (Allemand.)

CHIMIE VÉGÉTALE.

Contribution à l'étude de quelques composés gras des bacilles acido-résistants; PRUDHOMME R. O. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 473-482). — Extraction de graisses et de cires de sept bacilles tuberculeux et paratuberculeux et du B. Stéphanovsky; mesures de leur indice d'iode (15 à 36 pour les graisses; 1,7 à 7 pour les cires; 26,7 pour la cire extraite du B. de la fécule); de l'indice de saponification des graisses (130 à 200). Spectres d'absorption en U. V.

Sur quelques constituants de l'essence concrète des feuilles de Tabac (*Nicotiana tabacum*); SABETAY S., TRABAUD L. et EMMANUEL F. (*C. R.*, 1941, 213, 321-323). — 200 kg de feuilles séchées de *Nicotiana tabacum* provenant de la Régie marocaine ont donné par extraction à l'éther de pétrole 849 g d'essence concrète, masse jaune verdâtre tenant environ 15 0/0 de parfum, et que l'alcool a transformée en essence absolue ($d_{4}^{20} = 0,9927$), huile épaisse noirâtre à odeur forte, tenant 26 0/0 environ de parfum. La partie entraînable sous vide est un liquide jaunâtre, d'odeur tabacée extrêmement puissante avec nuance menthée et carvonée :

$n_D^{20} = 1,4805$, $d_{4}^{20} = 0,9292$, $\alpha = -40^\circ$. Le traitement par SO_2 , à 10 0/0 a permis d'isoler une fraction principale de l-nicotine Eb_{11} : $101^\circ-103^\circ$, $n_D^{20} = 1,5273$, $d_{4}^{20} = 1,0614$, $\alpha = -67^\circ$, picrate F. 227°. L'essence débarrassée de la nicotine possède une odeur menthée; elle contient des dérivés carbonyles, décelables par oximation, en particulier une cétone Eb_{11} : $34^\circ-37^\circ$. On a mis en évidence après saponification des phénols à odeur de cuir et de l'acide acétique. De la fraction neutre on a pu isoler du bornéol, phthalate acide F. 164°, et des quantités importantes de l-linalol, Eb_{11} : $74^\circ-75^\circ$, $n_D^{20} = 1,4683$, $d_{4}^{20} = 0,8899$, $\alpha = -10^\circ, 40$, diphenylurthane F. 50°.

Le parfum des fleurs de Tabac; considérations sur le rôle de l'eugénol dans la fleur; SABETAY S., IGOLEN G. et PALFRAY L. (*C. R.*, 1941, 213, 805-807). — 10 k. 850 de fleurs blanches très légèrement verdâtres de *Nicotiana glauca* cultivé en France ont été traitées à froid pendant 24 heures par l'éther de pétrole et ont donné 0 k. 040 d'essence concrète d'un vert intense et d'odeur forte. 39 k. 600 de fleurs roses de *Nicotiana glauca* également cultivé en France ont donné dans les mêmes conditions 0 k. 143 d'essence concrète F. 53°, I. A. = 36,4, I. E. = 133,3, teneur en parfum 8,8 0/0 F. de la fraction entraînable 38°. L'essence absolue, obtenue à partir de la concrète pétrolique avec un rendement de 56 0/0 est un liquide épais, vert foncé, $n_D^{20} = 1,4821$, I. A. = 53, I. E. = 208, teneur en parfum 10 0/0. Le parfum est un liquide assez épais, jaunâtre, à odeur de café et d'oillet, à odeur de girofle, $n_D^{20} = 1,4644$, $d_{4}^{20} = 0,9324$, $\alpha = 0$, I. A. = 149, I. E. = 142. La fraction entraînable sous vide contient de l'eugénol, de l'acide caprylique libre, de l'acide acétique et peut-être de l'acide formique combinés. La présence presque constante de l'eugénol et de l'isoeugénol dans les parfums des fleurs suggère l'idée d'un rôle biologique joué par ces phénols, rôle qui consiste peut-être à freiner l'oxydation produite par l'insolation des fleurs.

Sur l'étude biochimique des fleurs, fruits et graines des *Cydonia japonica* Pers. et *C. Maulei* Mast.; PLOUVIER V. (*C. R.*, 1942, 214, 93-95). — La méthode biochimique de Bourquelot à l'invertase a été appliquée séparément aux sépales, pétales, étamines, ovaires, styles de *Cydonia japonica* et *Cydonia Maulei*, puis à leurs fruits et graines, chaque mois, de juin à octobre. Les résultats montrent que la maturation du fruit s'accompagne d'une augmentation du sucre réducteur initial et de la disparition du CNH et des osides hydrolysables par l'invertase, et que la maturation de la graine provoque une diminution rapide du sucre réducteur, une formation de saccharose et une apparition tardive de CNH, d'huile grasse et de certaines diastases (amylase, pectase, invertase, β -glucosidase).

De la présence d'un complexe tanin-résine associé à des substances protéiques dans l'écorce de Winter (*Drimys Winteri* Forst.); LEMESLE R. (*C. R.*, 1942, 214, 237-238). — Les composés tanniques localisés dans les jeunes tiges du *Drimys Winteri* Forst sont entièrement solubles dans l'alcool; l'acide ellagique et l'acide gallo-tannique y coexistent à l'état libre à l'intérieur du suc cellulaire. Par contre, dans les tiges âgées, qui possèdent un liège et un phelloderme épais et des paquets de cellules scléreuses dans la zone corticale primaire et dans le liber secondaire, on observe la formation d'un complexe insoluble dans l'eau, l'alcool et les solutions alcalines: ce complexe est formé par l'association des tanins partiellement oxydés et résinifiés avec les substances protéiques qui ont fait leur apparition à ce stade du développement de l'écorce.

Les huiles de *Parinarium*; STEGER Alph. et VAN LOON J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 13-21). — Les auteurs étudient les huiles extraites de deux Rosacées des Indes Néerlandaises: *Parinarium corymbosum* Miq. et une espèce de *Parinarium* non encore décrite et qui est provisoirement désignée sous le nom de *Parinarium spec.* 6. Les auteurs donnent les constantes physiques de ces huiles. La détermination des spectres d'absorption montre une grande analogie

entre le spectre de l'huile provenant de *Parinarium corymbosum* et celui de l'huile de bois chinoise. Parmi les acides gras extraits de ces huiles, on a identifié les acides couépinique, éléostéarique, oléique-9 et linoléique-9.12.

(Allemand.)

L'huile du sarcocarpe de *Sterculia foetida* L.; STEGER Alph. et VAN LOON J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 87-90). — Les données trouvées dans la littérature sur l'huile extraite des fruits du *Sterculia foetida* L. diffèrent beaucoup entre elles. Ceci est dû au fait qu'il existe deux huiles de *Sterculia*, l'une provenant du noyau et l'autre du mésocarpe dont la composition est très différente et qui souvent n'ont pas été séparées. Les auteurs étudient l'huile extraite du sarcocarpe par l'éther de pétrole. Cette huile se présente à la température ordinaire sous la forme d'une masse blanchâtre ayant l'aspect du beurre, qui ne se gélatinise pas par chauffage au-dessus de 240°. Ses constantes sont les suivantes: indice d'iode, 76,2; indice de saponification, 201; indice d'acétyle, 240; $n_D^{20} = 1,4495$. L'analyse a donné: insaponifiable, 0,73 0/0, acides gras solubles dans l'éther de pétrole, 93,2 0/0; glycérol, 3,6 0/0; composants volatils et insolubles, 2,5 0/0. Parmi les acides gras solides, on a identifié surtout de l'acide palmitique, et un peu d'acide stéarique et d'acide myristique. Tous les acides liquides sont des acides en C_{18} , parmi lesquels on a identifié les acides oléique et linoléique.

(Allemand.)

Recherches sur les acides hydroxylés de l'huile d'Isano I.; STEGER Alph. et VAN LOON J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 106-109). — L'huile d'Isano renferme un (ou plusieurs) acide hydroxylé non saturé qui par hydrogénation est transformé en acide hydroxy-9-stéarique. Par élimination d'eau cet acide donne un mélange d'acides octadécéniques dont, par onisation, la constitution a été établie comme étant les acides oléiques-8 et 9.

(Allemand.)

Sur quelques nouvelles plantes contenant de l'acide cyanhydrique; MORAN E. A., BRIESE R. R. et COUCH J. F. (*J. Washington Acad. Sc.*, 1940, 30, 237-239). — Six espèces de plantes non encore connues pour leur propriété de former CNH dans certaines conditions ont été étudiées par diverses méthodes décrites, ainsi que les teneurs trouvées de CNH.

Sur les constituants de l'Arnica montana L.; DIETERLE H. et SCHREIBER I. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 312-318). — L'arnid'nediol de F. 235° a été dissous dans l'anhydride acétique et chauffé à l'ébullition pendant 5 heures. Le dérivé diacétylé, F. 190°, obtenu, a été saponifié par ébullition avec HOK alcoolique. L'arnid'nediol égrené constitué des rhombédres ou des aiguilles, F. 254°-255°. Des eaux-mères de la préparation du dérivé diacétylé, on a isolé un isomère, dérivé diacétylé de l'isoarnid'nediol, F. 164°. Par saponification, on a obtenu l'isoarnid'nediol, F. 233°. L'hydrogénation catalytique (O_2Pt) du diacétylarnid'nediol a montré qu'il existe une double liaison; elle a conduit au diacétylarnid'nediol, F. 215°. L'action de O_2 sur le diacétylarnid'nediol fournit CH_2O (dimédon). L'oxydation par SeO_2 conduit à un diacétylarnid'nediol, F. 230°-232°. Enfin l'oxydation par CrO_3 en milieu acétique fournit du propenal et un corps, F. 277°-279°, de formule $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

Recherches sur l'huile des fruits d'*Avena elatior* L.; NICULESCU G., CIONGA E. et CONSTANTINESCU E. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 295-305). — Les fruits d'*Avena*

oliatior, extraits par l'éther de pétrole léger, ont fourni une huile verte $[\alpha]_D^{20} = +5^{\circ},4$, $n_D^{20} = 1,4666$, $D_4^{20} = 0,9194$, indice d'acide 43,3, indice d'ester 142,3, indice de saponification 185,6, indice d'iode 101,2. Cette huile laisse déposer à la longue une substance blanchâtre. Elle renferme 22 à 24,1 0/0 d'acides libres, 64,7 à 72,4 0/0 de graisse neutre et 4,3 à 6,9 0/0 d'insaponifiable. Les acides libres constituent un liquide huileux vert $n_D^{20} = 1,4642$, indice d'acide 119,9, indice d'iode 49. On y a identifié les acides acétique, linoléique, oléique et palmitique. La graisse neutre est un liquide jaune verdâtre, $n_D^{20} = 1,4729$, indice d'acide 182,3, indice d'iode 99,5. Les acides combinés constituent un liquide à l'aspect de l'huile d'olive $n_D^{20} = 1,4661$, indice d'acide 199,8, indice d'iode 58,1. On y a identifié les acides linoléique, oléique et palmitique. L'insaponifiable forme une masse solide de couleur jaune et d'odeur caractéristique. Il donne une réaction de Liebermann fortement positive, indice d'acétyle 70,7, indice d'iode 37,7. On en a isolé une substance blanche cristalline, F. 70°-71°, vraisemblablement hydrocarbure, et un produit liquide donnant la réaction des stérols et se séparant en 2 fractions. La première fraction seule a donné un dérivé benzoylé, F. 180°-181°. L'article se termine par 2 tableaux récapitulants les résultats obtenus, et les rapprochant de ceux trouvés par divers auteurs avec les fruits d'*Avena Sativa* L.

Sur la photodimérisation de l'herniarine (éther méthylique de l'ombelliféron); FISCHER R. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 306-312). — L'irradiation de l'herniarine en nature, non en solution, conduit à un produit de transformation qui a pu être identifié à l'hydrodiherniarine par l'analyse élémentaire, le poids moléculaire, le dérivé dibromé F. 280°-281° et la formation d'un acide bibasique F. 199°-200° par action de HONa. La transformation, due principalement à la raie $\lambda = 366 \mu\mu$, est très rapide et les cristaux obtenus sont

complètement éclatés en quelques secondes. 5 microphotos.

Sur la teneur en azulène des millefeuilles de diverses origines; ROSENTHAL C. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 344-351). — L'essence, extraite par distillation à la vapeur d'eau des fleurs de millefeuilles (*Achillea millefolium*), a été titrée à l'aide de la méthode colorimétrique au photomètre de Pulfrich, décrite par Kaiser et Frey pour le dosage de l'azulène dans l'essence de matricaire. La teneur en azulène de l'essence de millefeuilles varie suivant le lieu où la drogue a été récoltée: elle est nulle avec certaines plantes et atteint 0,199 0/0 avec d'autres.

Sur les constituants des graines de *Butyrospermum Parkii*; BAUER K. et MOLL H. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, 280, 37-45). — L'extraction par l'alcool des graines lipidées a fourni du *d*-quercitol, du *d*-glucose et un saponoside. La présence de ce dernier a été confirmée par un essai d'hémolyse. Il renferme du glucose; l'aglycone n'a pu être identifiée. L'extraction par l'eau a permis de doser le glucose libre dans les graines: teneur moyenne 1,88 0/0.

Étude sur la teneur en haschichine des différentes sortes de chanvre cultivée en Allemagne; HITZEMANN W. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 353-387). — Des échantillons de chanvre de différentes origines ont été comparés entre eux, au point de vue de leur teneur en haschichine. La méthode utilisée consiste à apprécier l'intensité de la réaction colorée de Beam par titration à l'aide d'une solution de ClONa à 0,01 0/0 de Cl actif, jusqu'à décoloration. Des essais sur des Daphnies, des Poissons, des Souris et des Rats ont montré que plus l'indice de chlore-Beam est élevé, plus la teneur en haschichine est forte et plus l'action narcotique est intense. La teneur en substances solubles dans l'alcool ou l'éther de pétrole a été également déterminée pour tous les échantillons. Les expériences ont montré que l'on peut récolter, sous les climats tempérés, des drogues aussi actives que les

produits qui parviennent sur le marché européen. Les conditions optima de culture des sortes riches en haschichine sont développées.

Essais de culture de la rhubarbe médicinale; WALLACH A. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 393-403). — Étude morphologique de plants de rhubarbe de différentes origines. Les caractères distinctifs sont la couleur des pétioles et la forme des feuilles. Les sortes à pétioles rouges et à feuilles à échancrures profondes mais peu nombreuses sont les plus actives. Les expériences sur l'animal ont montré que la rhubarbe médicinale indigène est, en moyenne, supérieure aux meilleures sortes commerciales d'origine chinoise. *Rheum officinale* est équivalente aux meilleures sortes de *Rh. palmatum*, mais sa culture en Allemagne n'est pas à conseiller. Des expériences sur des rhizomes enterrés pendant la période de végétation ont montré que l'activité physiologique ne varie pas de façon appréciable. Elle paraît plus indépendante de la saison que la teneur en anthraquinone.

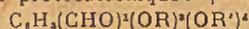
Sur les principes actifs du gui (*Viscum album* L.); WINTERFELD K. et DÖRLE E. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, 280, 23-36). — Des liqueurs d'extraction de la drogue par l'eau froide, on a isolé une substance cristallisée active sur le cœur et la pression sanguine. La minéralisation par NO₂H fumant donne un résidu dans lequel on a identifié les ions K, Mg et PO₄. L'hydrolyse par ClH dilué fournit de l'acide glycuronique, caractérisé par son sel de brucine et son sel de cinchonine (F. 202°). On a trouvé, en outre une substance azotée et du xylose. Dans les eaux-mères on a identifié la choline par son reineckate, F. 210°, et son doublement en triméthylamine.

L'extraction par CH₃CO₂H crist. a fourni une substance active donnant les réactions des glucosides. Le liquide d'hydrolyse par ClH dilué réduit le réactif cupro-alcalin. La solution aqueuse du glucoside précipite par l'acide phosphotungstique; dans le filtrat, on a identifié le galactose.

DIASTASES-FERMENTATIONS

Recherches biochimiques sur *Clostridium fallax* (W et S) et *Clostridium pseudo-fallax* nov. spec.; PREVOT A. R. et LOTU R. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 244-247). — Dans les souches étudiées qui, morphologiquement et physiologiquement, sont identiques, on peut distinguer un ferment acéto-valérianique et un ferment formo-butyrique. On donne la désignation de *Clostridium pseudo-fallax* nov. spec.

La scission fermentative des bis-glucosides de l'aldéhyde protocatéchique; HELFERICH B. et GRIEBEL L. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1940, 544, 191-205). — On a préparé un certain nombre de bis-glucosides de l'aldéhyde protocatéchique:



afin de comparer leurs facilités relatives d'hydrolyse par l'émulsine d'amande douce et par l'émulsine de la luzerne. Bis-glucosides avec: R' = tétracétyl- β -*d*-glucose et R = triacétyl- β -*d*-isorhamnose, F. 195°-196°; R' = β -*d*-glucose et R = β -*d*-isorhamnose, F. 158°-160°, $\alpha_D^{20} = -115,3$ dans H₂O; R' = tétracétyl- β -*d*-glucose et R = diacétyl-2,6-mésyl-3- β -*d*-glucose, F. 128°-129°; R' = β -*d*-glucose et R = acétyl-2-mésyl-3- β -*d*-glucose, F. 89°, $\alpha_D^{19} = -73,1$, cristallisé avec 4H₂O; R' = tétracétyl- β -*d*-galactose et R = acétyl, F. 141°-142°; R' = β -*d*-galactose, F. 178°-179°, $\alpha_D^{19} = -122$ (dans HONa n);

R = R' = tétracétyl- β -*d*-galactose, F. 149°-150°; R = R' = β -*d*-galactose, F. 239°-241°; $\alpha_D^{20} = -85,6$; R' = tétracétyl- β -*d*-galactose et R = triacétyl-mésyl-6- β -*d*-glucose, F. 187°-188°, $\alpha_D^{20} = -43,4$ dans CHCl₃; R' = β -*d*-galactose et R = mésyl-6- β -*d*-glucose, F. 146°-148°; $\alpha_D^{20} = -99,2$; R' = heptacétyl- β -*d*-lactose, F. 203°-207° (déc.); R' = β -*d*-lactose, F. 215°-220° (déc.), $\alpha_D^{22} = -62$ dans H₂O; R' = tétracétyl- β -*d*-glucose et R = heptacétyl- β -*d*-lactose, F. 112°-114°, $\alpha_D^{19} = -55,4$; R' = β -*d*-glucose et R = β -*d*-lactose, F. 235°-237°; $\alpha_D^{20} = -81,7$ dans H₂O; R = R' = heptacétyl- β -*d*-lactose, F. 126°-129°; R = R' = β -*d*-lactose, F. 200° (déc.), $\alpha_D^{20} = -60,1$ dans H₂O. D'une manière générale l'hydrolyse est beaucoup plus lente pour les bis-glucosides que pour le monoglucoside-4, respectivement, avec l'émulsine d'amande douce 10 et 0,28 pour le mono- et le bis- β -*d*-glucose, 7,5 et 0,01 pour le mono- et le bis- β -galactoside, etc.; le bis-glucoside avec R' = β -*d*-glucose et R = mésylacétylglucose, C₆H₄(O)(OSO₂CH₃)(O₂C-CH₃), n'est plus hydrolysable par l'émulsine d'amande douce; des différences analogues sont constatées avec l'émulsine de luzerne, 0,36 et 0,09 pour le mono- et le bis- β -*d*-galactoside. On a aussi préparé le β -*d*-lactoside du phénol, F. 190°-191°; dérivé heptacétyl, F. 161°-162°; et le β -*d*-lactoside de la vanilline, F. 228° (déc.), dérivé heptacétyl, F. 143°-145°.

Sur la dégradation de l'acide acétique, de l'aldéhyde acétique et de l'acide citrique dans les tissus; WIELAND H. et JENNER R. G. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1941, 548, 255-270). — La dégradation par oxydation de l'acide acétique a été suivie, dans divers organes, par la mesure de la pression de l'oxygène oxydant. Il n'y a pas d'oxydation dans le muscle; l'oxydation est active dans le rein, le poumon et se produit aussi dans le foie. La production d'acide citrique dans les tissus, à partir d'acide acétique et d'acide oxalacétique n'a pu être constatée. L'aldéhyde acétique est transformée dans le rein, par voie anaérobie, en alcool et acide acétique, ce qui indique la présence dans le rein d'une mutase d'aldéhyde, et par voie aérobie, principalement en acide acétique, il se forme peu d'alcool; dans ce dernier cas l'acide acétique est considéré comme étant formé par action d'une déshydrogénase sur l'hydrate d'aldéhyde, la déshydrogénation étant catalysée par l'oxygène. L'acide citrique est dégradé dans le rein en acide acétique plus rapidement en présence qu'en l'absence d'oxygène; en aucun cas il n'a été trouvé d'acide α -cétoglutarique. La déshydrogénation de l'acide citrique dans le rein, en présence de bleu de méthylène comme accepteur d'hydrogène, fournit les acides α -cétoglutarique (15 0/0) et succinique (85 0/0) et beaucoup moins de CO₂ que la dégradation précédente. On a aussi constaté

que la respiration des tissus est accrue par le phosphate à diverses concentrations, avec maximum pour la concentration M/60.

Sur la dégradation des acides succinique, malique et citrique par la levure; LYNEN F. et NECIULLAH N. (*Ann.*, 1939, 541, 203-218). — Étude du mécanisme de la dégradation oxydante de l'acide acétique par la levure affaiblie (maintenue quelque temps dans l'air liquide); il se forme des acides malique, succinique et citrique. La déhydrase succinique par la levure est faible. L'acide succinique résulte principalement de la dégradation de l'acide citrique par l'intermédiaire des acides fumarique et malique. L'examen des produits obtenus par dégradation oxydante de l'acide D₂-acétique montre que la dégradation oxydante de l'acide acétique se produit dans la proportion de 1/3 selon le processus indiqué par Wieland et Sonderhoff (*Lieb. Ann. Chem.*, 1932, 499, 213), et dans la proportion de 2/3 par l'intermédiaire de l'acide citrique.

Contribution à l'étude de la transformation enzymatique des acides pyruvique et oxalacétique; WIELAND H., PROBST O., WALCH H., SCHWARZE W. et RAUCI K. (*Ann.*, 1939, 542, 145-165). — La proportion d'acide pyruvique transformée dans le rein du bœuf est très grande, aussi bien en l'absence qu'en présence de l'air; la transformation aérobie est d'environ 20 0/0 plus élevée que la transformation non aérobie, par contre le dégagement de CO₂ aérobie est plus prononcé. Les déterminations comparatives faites avec et sans acide pyruvique montrent que le dégagement de CO₂ est moindre en présence d'acide pyruvique. Les quantités d'acides succinique et lactique produites en présence d'acide pyruvique, par voie anaérobie dépassent de beaucoup celles formées en son absence. Ces résultats indiquent que la décarboxylation directe de l'acide pyruvique en CO₂ et aldéhyde acétique ne joue pas dans le rein un rôle essentiel. L'aldéhyde acétique est dimuté dans le rein en acide acétique et alcool éthylique. Une petite partie seulement de l'acide pyruvique paraît dégradée en acide acétique selon: CH₃-C(OH)-CO₂H → CH₃-CO₂H + CO₂ + 2 H, ou CH₃-C(OH)-CO₂H + CH₃-CO-CHO → H + CH₃-CO₂H + CO + CH₃-CHO. La transformation aérobie de l'acide oxalacétique dans le muscle de la poitrine du pigeon comprend 70 0/0 de décarboxylation et 30 0/0 d'hydrogénation avec formation d'acides lactique, fumarique et succinique.

Tréhalose et tréhalase; FRÈREJACQUE M. (*C. R.*, 1941, 213, 88-90). — Le sucre spécifique des Cryptogames est le tréhalose, diholoside formé par l'union de deux molécules de glucopyranose soudées par leur groupe pseudo-réducteur. La présence d'une diastase, la tréhalase, scindant le tréhalose en deux molécules de glucose avait été signalée dans les Champignons mais n'avait pu être obtenue à l'état de préparation très active. L'auteur a recherché et trouvé cet enzyme non seulement chez les animaux prédateurs des Champignons (Cloportes, Bousiers) mais aussi sur des insectes ne fréquentant que les Phanérogames (Bourdons, Coccinelles, Doryphores, Mouches, etc.). Des extraits de tréhalase très actifs ont été préparés à partir de Doryphores; ils hydrolysent très rapidement le tréhalose, lentement le saccharose et le maltose; ils agissent encore mieux dans les milieux tamponnés

par des phosphates, ce qui pourrait indiquer une phosphorylation du tréhalose.

Préparation chimique et fermentaire de l'adénosine; HARTMANN M. et BOSSHARD W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1554-1562). — Les phosphatases d'urine humaine et de pommes de terre provoquent la scission des nucléotides de même que l'émulsine (Bredereck, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1938, 71, 408). La préparation de diastase à partir de pommes de terre nouvelles est plus active et s'obtient avec un meilleur rendement qu'à partir des vieux tubercules. Vis-à-vis de l'acide zymonucléique la phosphatase de pommes de terre a une action nucléotidasique supérieure à celle de l'émulsine; on constate le contraire en ce qui concerne l'activité polynucléotidasique, et celle-ci est dans l'un et l'autre cas inférieure à la première; elle règle la vitesse de la dégradation enzymatique de l'acide nucléique. L'adénosine provenant de la scission diastatique est isolée à l'état de picrate; celui-ci est ensuite traité par la diéthylamine, le picrate de diéthylamine est extrait à l'éther et le nucléoside précipité par refroidissement à la glacière de la solution aqueuse. L'adénosine s'obtient également avec un bon rendement par hydrolyse chimique de l'acide adénylique. L'opération se fait par un chauffage prolongé à reflux soit en milieu neutre, soit à p_H 5,0-5,5. Les conditions les plus favorables sont réalisées lorsqu'on ajoute environ 0,66 mol. (HO)₂ pour une mol. d'acide. Il n'est pas nécessaire dans ce cas d'isoler intermédiairement le picrate.

Contribution à la connaissance de la diamine-oxydase. 3^e communication sur la dégradation enzymatique des polyamines; ZELLER E. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1645-1665). — La diamino-oxydase, identique à l'histaminase, dégrade la triméthylènediamine, la spermine et la spermidine. Les diverses dégradations des diamines se font avec libération d'une molécule de NH₃. Ce ferment est très nettement différent de la *d*-aminoacide-oxydase. La vitesse de dégradation croît avec la longueur de la chaîne; une substitution sur les deux N empêche la réaction. La guanidine et ses dérivés se comportent comme des inhibiteurs de compétition. Les réactifs du groupement carbonyle sont de très efficaces inhibiteurs (dimédon, SO₂HNa thiosemicarbazide, semicarbazide). On peut admettre qu'il se fait des liaisons substrat-ferment par chacun des NH₂, l'une d'elles, se produisant avec un CO, est concurrencée par ces composés; CNH qui est également un inhibiteur peut cependant avoir une action opposée qui doit s'expliquer par condensation avec le produit de la réaction et modification de l'équilibre. N₂Na empêche également la désamination, mais l'influence de FNa, CH₃ICO₂H et de l'acide malonique est faible. La pepsine et la trypsine détruisent rapidement le ferment. La diacino-oxydase agit entre 115 et — 34 millivolts. L'indigodisulfonate est décoloré par oxydation. Il a été possible d'isoler à partir de reins de porc et de foie de rat un activateur de la réaction. De haut poids moléculaire, il est stable à 52° mais détruit à 100°, il est différent de la diaphorase (*v. Euler, Z. physiol. Chem.*, 1938, 252, 31). C'est soit un protéide, soit un enzyme.

(Allemand.)

Inhibiteurs de la catalase et de la tyrosinase; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 810-818). — L'auteur étudie l'action des inhibiteurs sur la décomposition de

H₂O₂ par la catalase et sur l'oxydation de la tyrosine par O₂ en présence de tyrosinase. Le but de la recherche est de comparer l'intensité des actions anticatalytiques suivant la réaction et l'inhibiteur. Dans le cas de la décomposition de H₂O₂ par la catalase, les inhibiteurs suivants ont été étudiés: H⁺, CN⁻, Pb⁺⁺, Ag⁺, Hg⁺⁺, phénol, métol, hydroquinone, cystéine, acide thioactique, acide barbiturique et acide ascorbique. Les résultats obtenus sont résumés dans des tableaux. L'action des inhibiteurs suivants: résorcine, *l*-cystéine, cystéine, acide célotrioxylactique, glycolle, Ag⁺, CN⁻, S⁺ et F⁻ a été étudiée sur l'oxydation de la tyrosine par O₂ en présence de tyrosinase. Dans ce cas, les acides barbiturique et ascorbique n'ont aucune action. Dans le cas de la catalase comme dans celui de la tyrosinase, c'est l'ion CN⁻ qui est l'anticatalyseur minéral le plus actif. La formule de désensibilisation de Baur-Quellet est utilisable pour les anticatalyseurs les plus puissants et permet des mesures exactes.

(Allemand.)

Sur la destruction enzymatique des polyamines IV. Nouvelles contributions à la connaissance de la diamine-oxydase (histaminase); ZELLER E. A., SCHAR B. et STAEBELIN S. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 837-850). — Dans un domaine déterminé, l'aneurine ralentit l'action de la diamine-oxydase proportionnellement à sa concentration. L'affinité de l'aneurine pour la diamine-oxydase est plus grande que celle de l'histamine. Dans les reins des Rats en avitaminose B₆, on a pu démontrer la présence de diamine-oxydase tandis que ceux des Rats normaux n'en fermentent pas. Toutes les triamines avec une chaîne méthylénique renfermant de 3 à 5 atomes de C. subissent sous l'action de la diamine-oxydase une désamination oxydante. En comparant les vitesses de réaction, on a pu établir une relation entre la longueur de la chaîne méthylénique et leur affinité pour l'enzyme. La consommation en O₂ de la réaction diamine-diamine-oxydase correspond dans les premières minutes à une réaction monomoléculaire. A l'aide des courbes activité-p_H de l'histamine, de la putrescine et de la cadavérine, on a pu obtenir les constantes de Michaelis correspondantes. Les chiffres sont en complet accord avec les rapports d'affinité obtenus pour ces substrats par d'autres recherches. L'inactivation biologique de l'histamine est obtenue par détachement d'une molécule de NH₃ et consommation d'un atome de O₂. La teneur en diamine-oxydase du placenta humain est assez élevée.

(Allemand.)

Transformation de l'acide tartrique droit en acide mésotartrique par le pancréas; BETTI M. et LUCCHI E. (*Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 1939, 72, 1100-1101). — Afin d'éclairer le problème de savoir si le glucose utilisé dans l'organisme est transformé en une autre forme de glucose, les auteurs ont étudié la transformation par le pancréas d'acide *d*-tartrique en acide mésotartrique: 300 g de bouillie de pancréas sont mélangés avec une solution de 200 g d'acide *d*-tartrique dans 200 cm³ H₂O (ρ = 4,58 dans un tube de 10 cm. Après addition de 1 cm³ CHCl₃, le mélange est saturé de CO₂ et on laisse reposer 25 jours à t° ambiante. Puis on passe à travers une gaze et on filtre sur papier. La solution claire filtrée est optiquement inactive. On dialyse. Dans la solution on peut isoler des quantités appréciables d'acide mésotartrique, que l'on identifie par ses sels et ses réactions caractéristiques.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

Teneur en potassium du sang total, des globules et du sérum de quelques Mammifères sauvages; URBAIN A. et PASQUIER M. A. (*C. R.*, 1941, 213, 83-85). — Les dosages ont été effectués par la micro-méthode de Leulier, Velluz et Griffon (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, 10, 891 et 1238). Ils ont porté sur le sang d'Ongulés (Bovidés, Camélidés, Cervidés, Éléphantidés, Suidés, Equidés), de Carnivores (Canidés, Félidés) et de Primates (Lapsiopygidés). La teneur du sérum en K varie de 0,190 g à 0,354 g par litre. Celle du sang total, bien supérieure, va de 0,290 g à 1,166 g. Les globules ont une teneur élevée allant jusqu'à 2,284 g. Celle du plasma est très légèrement inférieure à celle du sérum. La valeur du rapport érythroplasmatique est très variable. A l'intérieur de chaque famille, on observe une certaine constance de la teneur en K des divers éléments du sang.

Variations de la teneur en sels minéraux de la muqueuse intestinale après administration buccale d'eaux minérales (méthode d'incinération de Li-segang); RIESS O. et STRAUCH W. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 172-174). — Détermination par la méthode d'incinération de Liesegang (squelette de cendres de CaO, PO₄⁻, etc.) de la variation de la teneur en sels minéraux de la peau d'estomac et d'intestins de rats après absorption d'eaux de différentes sources. Les variations sont importantes et difficiles à prévoir d'avance.

Variations de la teneur en sels minéraux de la peau d'après des mesures physico-thérapeutiques (méthode d'incinération de Li-segang); ROHLINGER H. (*Kolloid Z.* (jubilé de Liesegang), 1939, 89, 165-171). — L'étude est relative à la peau humaine; les échantillons sont calcinés dans un four électrique selon la méthode de Liesegang et on détermine le « squelette » des cendres de CaO, MgO, FeO, SiO₂ et PO₄⁻. On constate, en comparant 2 échantillons de peau du même individu, l'un traité, l'autre non traité, une diminution de la quantité de cendres par traitement de la peau par l'eau douce à 36° ou par traitement argileux à 18°, une augmentation par traitement par certaines boues et par CO₂, une légère augmentation par traitement par CO₂ et l'air chaud; on ne constate pas de très grandes différences d'un individu à l'autre.

RATIONS-VITAMINES.

Recherches sur l'action nerveuse des vitamines; CHAUCHARD P. (*C. R.*, 1942, 214, 130-133). — L'auteur a recherché par la technique chronaximétrique de Lapique, les effets des principales vitamines sur le système nerveux d'animaux normaux non carencés, Rats, Cobayes ou Lapins. 1° Il a trouvé une activité remarquable pour des doses aussi faibles que les doses correspondant à la prévention de la carence; action excitante pour A, C et D, inhibitrice pour PP, excitante puis inhibitrice pour B₁ et E. L'amplitude et la durée des variations dépendent beaucoup (B, C, D), peu (E) ou très peu (A) de la dose injectée. Alors que toutes les vitamines hydrosolubles étudiées (B₁, C, PP) ont une action purement encéphalique, les vitamines liposolubles (A, D, E) agissent en outre, et dans le même sens, sur la moelle. Il existe un parallélisme curieux pouvant aller jusqu'à l'identité d'action, entre les effets pharmacologiques des vitamines sur l'organisme normal et les accidents

d'avitaminose. Enfin l'état d'avitaminose paraît modifier la sensibilité des centres à l'action soit de la vitamine elle-même, soit d'autres vitamines. Il résulte de l'ensemble de cette étude que le fonctionnement correct des centres nerveux est lié à un certain taux normal des différentes vitamines, dont un léger excès détermine, comme la carence, des modifications caractéristiques de l'excitabilité nerveuse.

Remarques sur le rôle joué par le régime alimentaire et par la vitamine C dans la tuberculose expérimentale du cobaye; BREYER J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 453-472). — Chez les Cobayes infectés par le bacille tuberculeux, la maladie est plus rapidement évolutive en hiver par suite de la carence en vitamine C du régime alimentaire. Les animaux à qui on administre de l'acide ascorbique ou, mieux, à qui l'on donne des fanes de choux, deviennent plus résistants à l'infection. La plus grande efficacité des fanes de choux est à attribuer soit à une forme plus active de l'acide ascorbique, soit à une association de vitamine, soit à un nouveau facteur.

Le rôle de la vitamine B₁ dans l'utilisation des différentes fractions organiques des aliments; LECOQ R. (*C. R.*, 1941, 213, 665-668). — La vitamine B₁ (thiamine cristallisée) à laquelle on n'attribue d'ordinaire que des propriétés antinévritiques, intervient en réalité non seulement dans la dégradation des glucides, mais dans le métabolisme des lipides et des protides. L'action qu'elle exerce sur le saccharose, l'huile d'olive et la peptone de muscle se traduit chez le Pigeon par une prolongation des survies, allant en décroissant de la première à la dernière de ces substances. La vitamine B₁ exerce également une protection très nette sur la réserve alcaline, que sa carence totale abaisse sensiblement. Les crises polynévritiques sont liées à un état acidosique des sujets, sauf en ce qui concerne les crises cérébelleuses qui sont au contraire dues à une intoxication acide.

Le rôle de la vitamine B₁ (lactoflavine) dans la capacité d'utilisation du glucose par la cellule vivante, au cours de la respiration; JOYET-LAVERGNE P. (*C. R.*, 1941, 213, 406-408). — De nombreuses expériences faites sur des types cellulaires très divers par la méthode des leucodérivés précédemment exposée (*Ibid.*, 1940, 211, 412; *C. R. Soc. Biol.*, 1940, 134, 338), il ressort que la cellule vivante est capable d'utiliser un supplément de glucose pour augmenter sa respiration quand elle possède une provision suffisante de vitamine B₁, mais tout supplément de glucose est inutilisable dans le cas contraire. Inversement, si un apport de vitamine B₁ dans une cellule ayant une provision suffisante de glucose peut activer la respiration cellulaire, tout apport fait dans le cas contraire est inutile ou même nuisible à la respiration. Il faut tenir compte de la nécessité de réaliser un rapport constant vitamine B₁-glucose apporté aux cellules pour établir judicieusement la composition d'une ration alimentaire.

Vitamine B₁ et formation d'acétylcholine dans le tissu cervical; MANN P. J. G. et QUASTEL J. H. (*Nature*, 1940, 145, 856-857). — L'addition de vitamine B₁ au cerveau isolé d'un pigeon polynévritique accroît la vitesse de synthèse de l'acétylcholine lorsque ce cerveau est placé dans un milieu de bicarbonate-pyruvate contenant une proportion relativement forte d'ions K. Cet

accroissement ne se produit pas lorsque la vitamine est ajoutée à un cerveau de pigeon normal dans les mêmes conditions.

Sur la présence de vitamine antirachitique dans la tomate et dans son extrait concentré; PIEGAI A. (*Ind. Italiana d. Conserve*, 1940, 15, 23-28). — Après un court examen de l'état actuel de l'étude des vitamines contenues dans la tomate fraîche et conservée sous diverses formes, et une description des différentes méthodes de dosage de la vitamine D, on expose les expériences effectuées sur des Rats et des Lapins nourris à l'aide d'un régime avitaminé complété par des extraits éthers ou chloroformiques, ou par des tomates ou des graines de tomates fraîches ou desséchées. On constate l'absence de vitamine D ou la présence de quantités très faibles dans tous les extraits ou concentrés de tomate.

Sur les rôles de la vitamine C et de la phosphatase dans la formation de la substance osseuse au niveau des calcs de fracture; ROCHE J. et MARTIN-POGGI R. (*C. R.*, 1941, 213, 668-670). — La vitamine C et la phosphatase ont été dosées dans des calcs expérimentaux de formation plus ou moins ancienne, accompagnant une fracture du radius droit sur le Cobaye. Les résultats montrent que les calcs de fracture sont le siège d'une accumulation d'acide ascorbique dans la période de leur évolution où la matrice protéique se constitue; le rôle de la vitamine dans l'ostéogenèse se limite ainsi au développement, puis à l'entretien et au renouvellement des fibres conjonctives. La phosphatase n'apparaît en abondance qu'au début de l'ossification du cal, dans les jours précédant immédiatement la « prise »: sa principale fonction physiologique est donc de préparer la calcification en permettant le stockage des radicaux phosphoriques par la substance préosseuse.

Sur le passage du tocophérol dans le sang et la possibilité d'un test direct d'avitaminose E.; VINET A. et MEUNIER P. (*C. R.*, 1941, 213, 709-711). — En utilisant la réaction au ferricyanure ferrique (*Ibid.*, 1940, 211, 611), les auteurs ont étudié le passage du tocophérol dans le sang par extraction directe par CHCl₃ du sérum déshydraté au moyen de SO₂Na, anhydre. Cette extraction sans saponification, qui n'extrait qu'une fraction négligeable de la vitamine A du sang et un peu de ses caroténoïdes, dosables par colorimétrie directe, permet d'affirmer que le tocophérol se trouve dans le sang porteur de son OH phénolique libre, c'est-à-dire susceptible d'oxydation directe. L'injection de tocophérol chez le Lapin et chez l'Enfant fait monter très rapidement le taux de la vitamine E du sérum. D'autre part, des expériences faites sur Lapins montrent que la vitamine E sérique reflète bien l'apport alimentaire de cette vitamine; d'autre part, le tocophérol ingéré sous forme d'acétate se retrouve dans le sang sous forme libre qui paraît bien être son état naturel. Ces recherches suffisent à fonder un test direct de l'avitaminose E sur le dosage de cette vitamine dans le sang. Le taux normal est voisin de 3 mg pour 100 cm³ chez le Lapin et 1,5 mg pour 100 cm³ chez l'Homme.

Teneur de quelques végétaux en vitamine antipellagreuse (amide de l'acide nicotinique); MOREL M. (*C. R.*, 1941, 213, 530-533). — La teneur en vitamine P.P. de végétaux frais et secs a été déterminée après extraction par l'eau ou

par ClH ou HONa dilués, en tubes scellés à 120°, en utilisant comme test *Proteus vulgaris*, qui dans l'ensemble réagit à l'acide nicotinique et à ses dérivés comme l'Homme et le Chien. Les chiffres révèlent la pauvreté du Maïs et du Seigle — aliments pellagrogènes — en acide nicotinique, et au contraire la richesse remarquable de l'Orge. Il ne semble pas y avoir de relation directe entre la valeur P.P. des aliments et leur teneur en nicotinamide. Mais on peut classer ces aliments en deux catégories : ceux dont l'acide nicotinique est entièrement assimilé (viande, lait, levure, tomates) et dont l'absorption quotidienne empêche l'apparition de la pellagre; ceux dont une fraction seulement est utile (maïs, blé, pomme de terre) et dont l'ingestion en quantités importantes ne prévient pas l'apparition des symptômes de l'avitaminose nicotinique.

La nicotinamide dans le lait de la Femme; LWOFF A., MOREL M. et DIGONNET L. (*C. R.*, 1941, 213, 811-813). — Le dosage au moyen du test *Proteus*, très sensible, a révélé une teneur moyenne de 0,070 mg de vitamine P.P. pour 100 cm³ de lait, chez des femmes parisiennes des classes moyennes ou pauvres au régime de 1941. La valeur trouvée chez des nourrices de la Maternité de l'Hôtel-Dieu, alimentées normalement et mangeant de la viande deux fois par jour, est de 0,126 mg donc sensiblement plus élevée, mais cet écart ne peut être imputé uniquement à la différence de régime alimentaire et doit provenir surtout du temps écoulé depuis l'accouchement: 3 à 8 jours pour les femmes du premier groupe, 95 à 420 jours pour celles du second. Il est donc vraisemblable que la teneur du lait en nicotinamide croît au cours des mois qui suivent l'accouchement.

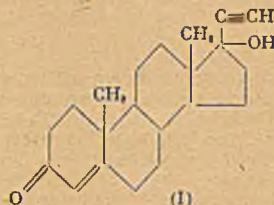
La nicotinamide dans les tissus du fœtus humain; LWOFF A., MOREL M. et DIGONNET L. (*C. R.*, 1941, 213, 1030-1032). — Trois fœtus humains de 700, 1820 et 3100 g ont été examinés au moyen du test *Proteus*. Les tissus en ont été trouvés très pauvres en nicotinamide, à l'exception du muscle cardiaque. L'embryon de l'Homme n'accumule donc pas de nicotinamide au cours de son développement intra-utérin.

Enrichissement du lait de la Femme en vitamine P.P. après ingestion de nicotinamide; LWOFF A., DIGONNET L. et DUST H. (*C. R.*, 1942, 214, 39-40). — L'ingestion d'amide nicotinique par des femmes en cours d'allaitement produit un enrichissement considérable (plus de 200 0/0) du lait en vitamine P.P. La teneur du lait en nicotinamide doit donc dépendre dans une certaine mesure de l'apport vitamini que alimentaire.

L'évolution de la teneur en nicotinamide du lait de la Femme et le besoin du nourrisson; LWOFF A., MOREL M. et BILHAUD M. (*C. R.*, 1942, 214, 244-246). — De nouveaux dosages effectués après hydrolyse acide au moyen du test *Proteus*, montrent que la teneur en nicotinamide du lait de la Femme est plus élevée à partir de la 3^e semaine que dans les jours qui suivent l'accouchement. Ces données permettent aux auteurs de discuter le problème du besoin du nourrisson et de sa couverture par l'apport vitamini que du lait. On peut admettre que ce besoin coïncide avec l'apport d'un lait renfermant 0,16 mg de nicotinamide pour 100 cm³; le nourrisson ingérant du lait de richesse vitamini que inférieure à ce chiffre serait candidat à une carence, et l'on devrait compléter son régime, peut-être indirectement par l'ingestion de nicotinamide par la mère. Ce déséquilibre entre le besoin et

l'apport vitamini que ne devrait pas dépasser les trois premières semaines, le lait étant après cette période, normalement assez riche pour assurer le besoin du nourrisson en vitamine P.P.

Action androgène de la prégnénolone sur les caractères sexuels secondaires du *Lebistes reticulatus*; REGNIER M. T. (*C. R.*, 1941, 213, 537-538). — L'action de la prégnénolone (I), substance synthétique du groupe de la progestérone et de la testostérone a été étudiée par rapport aux



caractères sexuels secondaires du *Lebistes reticulatus*, Poisson Cyprinodonte acclimaté en aquarium. L'addition à l'eau de l'aquarium d'un comprimé de 10 mg de prégnénolone a provoqué sur tous les individus une action masculinisante rapide et très nette se manifestant par l'apparition d'un gonopode, de taches colorées et d'un instinct combatif.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Action sécrétrice de l'adrénaline sur l'estomac. Longue durée du temps de latence. Hypothèse sur le mécanisme de cette action; PARROT J. L. (*C. R.*, 1941, 212, 1054-1056). — Des expériences faites sur le Chien ont montré que l'injection d'adrénaline produit une activation régulière et notable de la sécrétion gastrique, avec un temps de latence de longue durée (40 minutes environ) et la production d'un suc riche en substances azotées et relativement pauvre en acide et en diastase. Cette sécrétion s'oppose à la sécrétion réflexe, qui est d'origine cholinergique. Elle semble dépendre de la même transformation diastasique de l'adrénaline que les autres effets d'its inverses de cette hormone, tels que son action sur l'intestin isolé du Cobaye et ses propriétés hypotensives chez le Chat, le Chien et le Lapin.

Durée des effets inhibiteurs de l'adrénaline sur l'intestin isolé de Cobaye; sa prolongation par des dérivés hydroxylés de la flavone. Emploi d'un dispositif nouveau pour cette étude; LAVOLLAY J. (*C. R.*, 1942, 214, 287-290). — L'étude a été faite dans un appareil à double cuve permettant de tester à tout moment le bain de tyrode où plonge l'intestin de Cobaye au moyen d'un organe neuf n'ayant subi aucun traumatisme. L'application de ce dispositif à l'action de l'adrénaline sur le gros intestin de Cobaye a montré que le retour de l'intestin à sa position initiale tient non à une disparition de la sensibilité de l'organe, mais à une destruction du poison telle qu'il ne réagit plus sur un organe neuf. La seconde phase de la réponse de l'intestin à l'adrénaline, qui s'accompagne d'un raccourcissement de l'intestin et de plus amples contractions pendulaires, n'est pas due à une propriété acquise par le bain mais seulement à une réaction secondaire de l'organe. Les substances dérivées de la flavone, capables d'inhiber l'autoxydation de l'adrénaline, prolongent énormément la durée de réponse de l'intestin, cependant que la teneur en adrénaline reste, pendant toute la durée de l'allongement, en relation étroite avec le taux de cet allongement; le retour de l'organe

à sa position initiale ne se produit que lorsque la concentration en adrénaline s'est abaissée au-dessous de son taux d'action sur un organe neuf.

L'hormone thyrotropique est-elle consommée lorsqu'elle agit sur la glande thyroïde? GLASER F. et COHEN J. A. (*Proc. Amsl.*, 1940, 43, 907-910). — L'effet d'injections d'hormone thyrotropique chez des Rats ayant subi l'ablation de l'hypophyse n'est pas sensiblement influencé par le nombre de glandes thyroïdes encore présentes, ni par la durée du traitement. Ce n'est donc que la concentration de cette hormone dans le corps qui intervient, et il n'y a pas consommation de la substance.

Hypophyse et teinte du sang. VI. Arguments directs pour la théorie de la destruction du sang; OVERBEEK G. A. et RUITINGA P. (*Proc. Amsl.*, 1940, 43, 911-915). — Les extraits pituitaires alcalins crus peuvent être séparés en deux fractions, l'une causant la destruction du sang par anémie hémolytique, et l'autre amenant quelquefois une légère polycythémie. Les Rats démunis d'hypophyse excrètent moins de bile que les Rats normaux; après injection d'extrait pituitaire l'excrétion revient à son taux normal. Ces faits sont des arguments en faveur de la théorie admettant l'existence dans l'hypophyse de facteurs destructeurs des érythrocytes.

Sur un nouveau phénomène observé dans la réaction de fixation. I. ONG SIAN GWAN (*Proc. Amsl.*, 1940, 43, 1133-1141). — Étude des réactions de fixation des sérums humains avec un mélange de deux antigènes différents. Les antigènes utilisés sont l'antigène spermatozoïde, l'antigène syphilitique et l'antigène tuberculeux de Besredka. Dans 70 0/0 des cas, la réaction de fixation avec le mélange est plus fortement positive que la somme des réactions obtenues séparément avec les deux antigènes. Le sérum syphilitique semble jouer un rôle dans la production du phénomène. Les sérums d'animaux donnent lieu exactement aux mêmes phénomènes. — II. *Id.* (*Ibid.*, 1250-1257). — Étude du mécanisme du phénomène et essai d'explication chimique de la réaction. On admet que, les anticorps étant des protéides et par conséquent des grosses molécules, il se peut qu'une même molécule d'anticorps fixe en même temps deux antigènes différents; le complexe ainsi formé fixerait une quantité d'alexine plus élevée que celle obtenue par la somme des deux complexes. La réaction anticorps-antigène est généralement assimilée à un phénomène d'adsorption. En se basant sur les lois du pouvoir rotatoire, on a essayé de discerner si cette réaction était une adsorption ou une combinaison chimique. Les résultats obtenus sont en faveur d'une adsorption, cependant il serait bon de vérifier ces conclusions par spectroscopie.

De l'immunité contre le phosgène; ONG SIAN GWAN (*Proc. Amsl.*, 1941, 44, 205-216). — En soumettant des Cobayes et des Souris à des doses progressives et non mortelles de phosgène COCl₂, on arrive à vacciner ces animaux contre ce gaz toxique, c'est-à-dire que l'on peut leur faire supporter ultérieurement une dose supérieure à la dose mortelle, sans que ces animaux montrent aucun symptôme d'intoxication. L'application d'une seule dose peut même suffire à assurer l'immunité. Cette immunité s'établit 24 heures après la dose vaccinnante de COCl₂ et dure environ 3 à 4 mois, allant en s'affaiblissant à mesure que l'intervalle de temps augmente. On déduit de cette étude que dans une guerre des gaz la mortalité des combattants irait en diminuant après plu-

sieurs attaques de phosgène ou d'autres gaz.

De l'immunité contre le phosgène. Présence d'un protéide nouveau dans le poumon intoxiqué par le phosgène. II. ONG SIAN GWAN (*Proc. Amst.*, 1941, 44, 871-880). — Pour expliquer le pouvoir vaccinant du phosgène par doses inframortelles, on pense que COCl_2 agit sur les protéides du poumon pour former une combinaison nouvelle agissant comme antigène. On a soumis des poumons de Porc à COCl_2 , et on a comparé les protéides extraits de ces poumons à ceux de poumons sains. On a étudié successivement leur solubilité, leur indice de réfraction et leur pouvoir rotatoire. Les différences trouvées montrent que les protéides sont transformés superficiellement par COCl_2 , et que cette modification superficielle de la molécule suffit à la rendre antigène.

Inhibition du pouvoir toxique de la tuberculine brute sur le Cobaye tuberculeux après contact prolongé sous vide avec de l'extrait surrénal total; FERNBACH E. et RULLIER G. (*C. R.*, 1941, 212, 960-963). — De nouvelles expériences faites aussi bien sur l'adrénaline naturelle que sur l'extrait total de glandes surrénales ont confirmé les conclusions d'Auguste Marie quant à l'absence totale d'action de ces deux produits sur la tuberculine, quand on opère en présence d'air. Mais il suffit d'opérer sous vide pour que l'extrait surrénal manifeste vis-à-vis de la tuberculine une action neutralisante, qui n'est pas due à l'adrénaline puisque celle-ci dans les mêmes conditions reste sans action. Il semble improbable que le phénomène d'inhibition soit dû à une adsorption de la tuberculine par la poudre d'extrait et les auteurs le rattacheront plutôt à la présence de produits réducteurs, acide ascorbique, glutathion, dans les capsules surrénales.

Inactivation de la toxicité de la tuberculine vis-à-vis du Cobaye tuberculeux, par action sous vide de quelques substances chimiquement définies; FERNBACH E. et RULLIER G. (*C. R.*, 1941, 213, 214-216). — A la suite d'une première expérience positive (*Ibid.*, 1941, 212, 960), les auteurs ont, dans les mêmes conditions, fait agir sous vide en tube scellé sur la tuberculine séparément le glutathion et l'acide ascorbique. Après un séjour de 55 jours à l'étuve à 37°, les tubes ont été ouverts et leur contenu injecté au Cobaye en doses supposées mortelles. Tous les animaux inoculés avec le mélange glutathion + tuberculine sont demeurés vivants et bien portants, ce qui établit l'inactivation de la tuberculine par le glutathion. L'acide ascorbique a donné un résultat plus douteux.

Sur l'insensibilité des Insectes aux hormones génitales des Vertébrés; JOLY J. (*C. R.*, 1942, 214, 133-135). — Des Dyp-tiques ont été soumis à des injections dans la cavité hémolymphatique d'hormones génitales de Vertébrés (gonadostimulines A et B, propionate de testostérone, benzoate d'oestradiol, progestérone). L'autopsie des animaux traités n'a révélé aucune différence de leurs organes avec ceux des animaux témoins, quels qu'aient été la nature et la dose de l'hormone utilisée, l'espèce et le sexe de l'individu expérimenté.

Les protéines des sérums humains et les immunisines antimorbillieuses; BONNET H. et LEAU O. (*C. R.*, 1941, 213, 1032-1034). — Du sérum de convalescent de rougeole, riche en immunisines, a été traité pour séparation de sa sérum-globuline et la solution de celle-ci a été injectée à trois

enfants en période d'incubation de rougeole : un des enfants ayant eu une rougeole normale, il faut conclure que les immunisines présentes dans le sérum ne se sont retrouvées qu'en partie dans la sérum-globuline extraite. Le reste des protéides du sérum a été traité pour extraction de la sérum-albumine et cette fraction du sérum a permis d'obtenir une prévention totale chez les enfants soumis à l'injection. Des résultats tout à fait analogues ont été trouvés sur les sérums des anciens rougeoleux. La sérum-albumine contient donc la plus grande partie des immunisines antimorbillieuses, tandis que la sérum-globuline n'en retient qu'une fraction beaucoup plus faible.

Rôle du cuivre en quantités infinitésimales dans l'atténuation des venins de Vipera Aspis et de Naja Tripudians et d'une toxine végétale, la ricine, par le peroxyde d'hydrogène; BOUQUET P. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 379-396). — La toxicité des venins et de la ricine est fortement diminuée par contact avec H_2O_2 , en présence de Cu ou de Cr (Fe, Mn, Ni sont sans action); les propriétés antigéniques et vaccinatrices ne sont pas sensiblement modifiées.

CHIMIE VÉGÉTALE.

La présence possible d'anhydrase carbonique dans les feuilles vertes; MOMMAERTS W. F. H. M. (*Proc. Amst.*, 1940, 43, 1044-1049). — On a recherché la présence d'anhydrase carbonique dans les feuilles vertes de plusieurs plantes, par la méthode colorimétrique au rouge de phénol. Les résultats ayant été négatifs, l'absence d'anhydrase carbonique conduit à la conclusion que la photosynthèse a pour point de départ le CO_2 libre. Cette conclusion est en accord avec les découvertes de Arens K. (*Planta*, 1933, 20, 621) sur l'absorption de CO_2 par les plantes aquatiques sous la forme d'ions CO_3H .

Sur le complexe pecto-cellulosique de la membrane végétale; DAUPHINÉ A. (*C. R.*, 1941, 212, 1046-1049). — Des observations faites sur des coupes transversales de tiges adultes d'Ortie, il ressort que la pectose n'apparaît pas dans la membrane à l'état de substance juxtaposée à la cellulose, mais qu'elle est toujours, au moins au début, intimement associée à cette dernière. C'est au cours de l'évolution des tissus que certaines parties, telles que la lamelle moyenne et un grand nombre des épaisissements collenchymateux, s'enrichissent en pectose jusqu'à n'être plus constitués à peu près exclusivement que par elle. C'est ce dernier fait qui explique la résistance remarquable des membranes primaires à la dissolution par la liqueur pupro-ammoniacale.

Sur l'action d'hydrocarbures cancérigènes sur le tissu libérien de Carotte cultivé in vitro; BUVAT R. (*C. R.*, 1942, 214, 128-130). — L'action du benzopyrène et du méthylcholanthrène en solution à 0,05 0/0 dans l'huile de ricin a été étudiée sur le tissu libérien et sur le cambium de Carotte cultivés aseptiquement *in vitro*. Les résultats photographiques montrent des excroissances considérables du cambium dans les échantillons reposant sur une goutte de ces solutions ou en ayant subi une injection.

Sécrétion par les racines de Lin d'une substance spécifique toxique pour une nouvelle culture de cette plante; BECQUEREL P. et ROUSSEAU J. (*C. R.*, 1941, 213, 1028-1030). — Des expériences faites sur Lin de Riga montrent que des racines cultivées dans de l'eau distillée contenant

la sécrétion d'une racine antérieure s'allongent beaucoup moins que les racines cultivées dans l'eau distillée. La substance toxique est plus abondante encore lorsque les racines sécrétrices ont été tuées par la chaleur; c'est ce qui se passe après l'arrachage du Lin lorsque les radicales meurent dans le sol et on comprend pourquoi l'on ne peut obtenir une récolte normale de Lin sur un terrain qui vient de porter cette plante. La substance n'est d'ailleurs nullement toxique pour les autres cultures, Blé, Orge, Colza; etc.

Sur le nodule radiculaire des Légumineuses comme producteur d'ammoniac; WINOGRADSKY S. et WINOGRADSKY H. (*C. R.*, 1941, 213, 713-717). — Les nodules isolés des racines de Légumineuses potagères, pois, haricots, fèves, se conservent à l'étuve à 35° pendant de longues années. Ils exhalent de l'ammoniac de façon continue à l'air humide, les deux facteurs principaux du phénomène étant l'état hygroscopique des nodules et la température (optimum 50°). Le système thermorésistant qui règle cette libération est capable d'exercer son activité même dans un milieu privé d'eau, ce qui exclut la possibilité d'une action des enzymes de désamination, en particulier de l'uréase.

Sur un nouveau milieu de culture pour l'obtention des toxines microbiennes; application à la production de la toxine diphtérique et de la toxine staphylococcique, en vue de la préparation des anatoxines correspondantes; RAMON G., AMOUREUX G. et POCHON J. (*C. R.*, 1941, 213, 846-848). — Le milieu est à la base d'une digestion de viande de Cheval impropre à l'alimentation de l'Homme au moyen de la papaine. Les auteurs ont ainsi préparé une toxine diphtérique dont la richesse est comprise entre 40 et 50 unités, donc comparable à celle des meilleures toxines préparées à partir du milieu Martin (à base d'hydrolyse pepsique de panses de Porc) et une toxine staphylococcique titrant en moyenne 10 unités au centimètre cube. Le nouveau milieu, d'une préparation rapide et facile, est surtout beaucoup plus économique que le milieu Martin et peut lui être substitué en partie pour la préparation de l'anatoxine diphtérique; il conviendrait également à l'étude et à la production industrielle des peptones.

Importance de l'oligoélément vanadium pour l'Aspergillus niger; BERTRAND D. (*C. R.*, 1941, 213, 254-257). — Des expériences effectuées sur *Aspergillus niger* établissent que les cultures faites après addition de vanadium ont un poids moyen nettement plus élevé que les cultures obtenues sur milieu purifié sans addition de V. Cet oligoélément joue pour ce végétal un rôle physiologique important, et à des concentrations telles que l'*Aspergillus* peut en trouver dans la nature.

Sur la teneur en bore des graines; BERTRAND G. et SILBERSTEIN L. (*C. R.*, 1941, 213, 221-224). — Des graines communes, matières premières industrielles ou céréales utilisées à l'alimentation, ont été analysées au point de vue de leur teneur en B par la méthode microcolorimétrique. Le B existe dans toutes les graines examinées, à des doses peu différentes les unes des autres, surtout par rapport aux variations constatées dans les plantés qui les produisent. Les graines de Graminées restent les plus pauvres, celles de Papilionacées et de Crucifères, relativement riches. Mais dans celles-ci, la proportion de métalloïde est plus faible que dans la plante, alors que c'est l'inverse chez les espèces pauvres, comme s'il existait

dans ce cas un mécanisme compensateur assurant à la graine son approvisionnement en bore.

Sur la localisation de la lignine dans la membrane végétale; DAUPHINÉ A. (C. R., 1941, 213, 739-740). — Les recherches faites sur le parenchyme lignifié de la moelle de Clématite, sur les éléments de soutien de l'anneau vasculaire secondaire des tiges de Fusain et de Pin confirment et précisent la coïncidence de la localisation des substances pectique et ligneuse dans la lamelle moyenne et dans certaines des couches concentriques qui constituent l'épaississement des membranes. La cellulose de ces couches semblerait ainsi douée de propriétés particulières d'adsorption vis-à-vis de la pectose et de la lignine et, le caractère pectique précédant toujours le caractère ligneux, on peut se demander si la pectose ne serait pas un intermédiaire nécessaire ou au moins favorable entre la cellulose et la lignine.

Synthèse d'une substance cyanogénétique par oxydation de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque; FOSSE R., DE LARAMBERGUE R. et GAIDDON J. (C. R., 1941, 213, 329-331). — L'oxydation du polyoxyméthylène et de l'ammoniaque à froid par un mélange de MnO_2 , K et de $SO_2(NH_3)$,

conduit à une substance qui contient l'ion CN à l'état dissimulé et qui donne naissance à CNH par hydrolyse. Le liquide d'oxydation ne renferme pas de CNH en quantité appréciable mais donne un précipité de cyanure de Ag par addition de NO_2H et NO_2Ag , et une formation de CNH libre par action successive de NO_2Ag et ClH .

Comportement des feuilles dans l'infra-rouge proche, au cours du développement et du séchage; DÉRIBÉRE M. (C. R., 1941, 213, 319-320). — L'auteur a mesuré la perméabilité et la réflexion 0/0 de feuilles au rayonnement total d'une lampe Mazda infra-rouge sous angle réduit de 20°. Les résultats confirment la loi selon laquelle les végétaux qui réfléchissent le mieux l'infra-rouge proche sont ceux qui en reçoivent le plus de par leur exposition à la lumière solaire directe. Les valeurs trouvées pour les réflexions sont nettement supérieures à celles d'Obaton (*Ibid.*, 1941, 212, 621). La différence entre les réflexions des faces internes et externes des feuilles est généralement peu sensible. Les jeunes feuilles sont plus transparentes et moins réfléchissantes que les feuilles âgées; la réflexion passe de 10-12 0/0 dans la feuille jeune à 13-40 0/0 dans la feuille adulte, pour retomber à 5-15 0/0 dans la feuille jaunie; la perméabilité varie en sens contraire et passe

dans les mêmes phases de 12-20 0/0 à 8-15 0/0 puis à 15-30 0/0. L'épiderme joue un rôle négligeable dans ces phénomènes, car il est très transparent à l'infra-rouge (90-98 0/0).

Sur la solubilisation des matières azotées de l'orge par les solutions de salicylate de sodium; LEJEUNE G. (C. R., 1941, 213, 277-279). — Le salicylate de Na à 2 0/0 dissout sensiblement autant de matières azotées de l'orge que le sulfate de K à 5 0/0. A 10 0/0, il fait passer en solution 70 0/0 de ces substances. On a étudié les extractions faites à différents pH par les solutions de salicylate de Na et de SO_4K_2 , le pH 7 étant obtenu en ajoutant 10 0/0 d'une solution tampon de phosphates, le pH 4,5 en ajoutant 10 0/0 d'une solution tampon d'acide acétique-acétate de Na . Les résultats montrent qu'à pH 4,5 le salicylate ne présente aucune action supplémentaire de celle du SO_4K_2 , mais qu'à pH 7 au contraire il dissout beaucoup plus d'azote; si le pH 7 est ramené à pH 4,5, la partie solubilisée reprécipite en entraînant même environ le 1/3 de son poids de l'azote soluble. Des dissolutions fractionnées dans une série de solvants ont établi que c'est la fraction hordénne soluble dans l'alcool qui passe en majeure partie dans le salicylate, par une action assez analogue à celle qui se passe dans la germination.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

plus active administrée directement dans l'estomac, qu'ingérée en pilules.

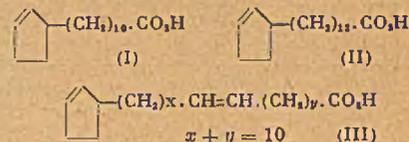
(Allemand.)

Sur des substances ayant une activité œstrogène; KUNZ R. M. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 939-945). — L'auteur a étudié les composés suivants: bis-(*p*-oxyphényl)-1.3-propane, bis-(*p*-oxyphényl)-1.5-pentane, oxy-2-phénanthrènequinone, dioxy-2.7-phénanthrènequinone, *ms*-benzodiantnone, *X*-oxy-*ms*-benzodiantnone, acénaphthéquinone, *ms*-benz-bis-acénaphthéquinone du point de vue de leurs propriétés œstrogènes dans le but d'établir un rapport entre ces propriétés et la constitution chimique. Parmi ces composés, seuls le bis-(*p*-oxyphényl)-1.3-propane et le bis-(*p*-oxyphényl)-1.5-pentane ont présenté une action œstrogène. Ils produisent chez le Rat à la dose de 100 mg par injection sous-cutanée un œstrus complet de trois jours. Si on injecte à des Lapins de grosses quantités de dioxy-1.2-dinaphtyl-1.2-acénaphthène, il n'apparaît dans leurs urines aucune trace de substances présentant des propriétés œstrogènes. Le produit synthétique se distingue ainsi de l'œstradiol naturel qui, injecté au Lapin, provoque l'apparition dans l'urine de substances œstrogènes. Le bis-(*p*-oxyphényl)-1.3-propane a été obtenu en hydrogénant la diméthoxybenzylidène-acétophénone en présence de chlorure de Pd et en traitant la *pp*-diméthoxy-diphényl-1.3-propane par H_2 , F. 104°-105°. En chauffant l'acénaphthénone avec CH_3CO_2Na dans $(CH_3CO)_2O$, il se forme l'acénaphthéquinone F. 285°-286°. (Allemand.)

Sur un alcaloïde à action excito-respiratoire; RAYMOND-HAMET (C. R., 1941, 213, 386-388). — L'auteur a extrait d'une drogue neuro-sédative composée de rhizomes d'une Nymphaeacée un alcaloïde présentant les mêmes réactions colorées que la nupharine et doué d'un pouvoir excito-respiratoire bien marqué et très durable; cet alcaloïde, dont les caractères chimiques seront précisés ultérieurement, n'exerce qu'une influence faible sur la tension artérielle.

Contribution à la chimie des huiles

antilépreuses; BUU-HOI, CAGNIANT P. et JANICAUD J. (C. R., 1941, 212, 577-579). — On a établi une technique de préparation des acides hydnocarpique (I) et chaulmoogrique (II) sous forme d'esters éthyliques purs à partir des acides gras totaux extraits de l'huile d'*Hydnocarpus wightiana*. Acide (I), F. 60°, ester éthylique, Eb. 158°-161°; acide (II), F. 68°-5, ester éthylique, Eb. 171°-172°. Le spectre d'absorption de (I) est très



voisin de celui du Δ_1 -éthylcyclopentène qui à même noyau. (II) a une absorption plus forte. Le troisième acide cyclopenténique actif sur la lèpre, l'acide gorlique (III), a une courbe d'absorption voisine de celle de l'acide oléique et très différente de celle de l'acide undécylénique qui a sa double liaison en ω , ce qui semble indiquer que l'acide gorlique a sa liaison éthylénique au milieu de la chaîne latérale.

Étude physiologique d'un corps nouveau, le méconate double de morphine et d'urée; DANIEL-BRUNET A. et OLIVIERO M. (C. R., 1941, 212, 579-580). — On a étudié l'action de la morphine salifiée par l'acide méconique qui lui est originellement combiné dans l'opium, et l'action du méconate de morphine en combinaison avec l'urée. Le test de comparaison était le chlorhydrate de morphine. Les expériences faites sur Souris par la méthode de Straub-Hermann ont établi que le méconate de morphine d'une part, le méconate double de morphine et d'urée d'autre part, ont un effet physiologique moins marqué que le chlorhydrate. D'après d'autres essais sur Chiens chloralosés, il en est de même de leur action inhibitrice sur la respiration.

L'action de la pyridine- β -sulfamide considérée en raison de son analogie

Sur les homologues inférieurs de l' α -tocophérol- β -tocophérol. Spécificité de constitution en rapport avec l'action vitaminique E; KARRER P. et FRITZCHE H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 260-263). — Préparation de dérivés des diméthyltolcols obtenus précédemment (*Helv. Chim. Acta* 1938, 21, 1234). Diméthyl-5.6-tocol, allophanate, F. 150° (n. cor.); *p*-nitrophényluréthane F. 90° (n. cor.). *d,l*-diméthyl-5.8-tocol: allophanate F. 154°-155°, *p*-nitrophényluréthane F. 91°; allophanate du β -tocophérol naturel F. 146°. Le β -tocophérol est identifié avec le *d,l*-diméthyl-5.8-tocol. Préparation d'un monométhyltolcol à partir de la monométhylhydroquinone et du bromure de phétyle, produit difficilement cristallisable. L'activité vitaminique décroît avec le nombre de groupes méthyle du tocophérol. Le monométhyltolcol n'est pas actif pour des doses de 40 mg. Les diméthyltolcol et particulièrement le dérivé substitué en 5,8 manifestent une action pour des doses 3 à 4 fois celle du dérivé triméthylé. Le reste phytol ne peut être remplacé par aucune autre chaîne sans détruire l'activité vitaminique E. (Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (49° com.). Contribution à la connaissance des dérivés des éthinyl-17 et vinyl-17 androstane et androstène et de leurs produits d'oxydation; Ruzicka L. et Hofmann K. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 150-155). — L'hydrogénation catalytique ($Pd-CO_2Ca$) transforme le diacétate d'éthinyl-17 dihydroxy-3.1, 17-androstane en diacétate de vinyl-17 dihydroxy-3.1-17-androstane, F. 156°-158°. On en prépare l'ozonide à 80°, en solution dans l'acétate d'éthyle, que l'on hydrogène à 0° ($Pd-CO_2Ca$). On obtient ainsi le diacétate de formyl-17 dihydroxy-3.1, 17 androstane, feuillet F. 152°-156° (semi-carbazone). — Essai d'activité de l'éthinyl et de la vinyl-17 testostérone, par le test de Clauberg. L'activité lutéinique de ces deux substances par voie sous-cutanée est 1/3 à 1/20° de celle de la progestérone, mais per os elle est notablement plus grande (310 fois). L'éthinyl-17 testostérone est

de constitution avec la nicotinamide; MATTI J., NITTI F., MOREL M. et LWOFF A. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 240-243). — Malgré l'analogie de constitution existant entre la pyridine β -sulfamide et la nicotinamide, facteur de croissance de certaines bactéries, les auteurs n'ont pas pu mettre en évidence une action inhibitrice de cette substance sur le développement de *E. Coli*, *Proteus vulgaris* et *Polytomella caeca*. — III. Action du sulfamide sur le développement d'*Eschenchia Coli* et de *Proteus Vulgaris* X 19; LWOFF A., NITTI F. et M^{me} TREFOUËL J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 173-185). — Le sulfamide inhibe le développement de ces deux bactéries. L'action dépend de la méthode d'ensemencement et de la concentration en sulfamide. Certaines peptones contenant une proportion d'antisulfamide correspondant à 2 0/00 d'acide *p*-aminobenzoïque, une solution à 2 0/0 de ces peptones est capable de neutraliser une quantité de sulfamide correspondant à plusieurs fois la concentration de la solution saturée.

Recherches sur le sulfamide et les antisulfamides. I. Action du sulfamide sur le flagellé *Polytomella Caeca*. II. Action antisulfamidique de l'acide *p*-aminobenzoïque en fonction du pH ; LWOFF A., NITTI F., M^{me} TREFOUËL J. et M^{lle} HAMON V. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 9-36). — Stamp (*Lancet*, 1939, 237, 10) ayant démontré que le sulfamide agit en inhibant une réaction enzymatique dont le substrat serait l'acide *p*-aminobenzoïque, les auteurs étudient cette action à l'aide du flagellé *Polytomella Caeca*, qui étant sensible aux sulfamides se comporte comme un végétal. Le sulfamide 1162 F. inhibe le développement des cultures en augmentant jusqu'à 120 fois le temps séparant deux divisions. Cette action est plus intense à pH 7 qu'à pH 4 et elle varie suivant la concentration. Les cultures adaptées par passage nécessitent des doses plus élevées. Cette adaptation est peut-être liée à la production d'antisulfamide. L'acide *p*-aminobenzoïque provoque le développement d'une culture bloquée même depuis plusieurs semaines, et l'activité de cette substance passe par un maximum au point isoélectrique. La croissance du flagellé n'est pas arrêtée par le 1162 F. car on obtient des individus de 4 à 16 fois plus gros que la normale. On observe une action analogue du sulfamide sur *E. Coli* et *Aspergillus Niger*.

Sur quelques propriétés pharmacodynamiques du manganèse; DASTUGUE G. et THONIER M. (*Bull. Sc. pharm.*, 1941, 48, 354-362). — 1^o Action favorisante de Cl_2Mn en solution à 1/1.000.000 sur la croissance morphogène des larves de Batraciens; 2^o Action hypotensive (propriété déjà connue) mais mise en évidence du rôle du muscle cardiaque et de son innervation vagale; 3^o Action dépressive sur les organes isolés sans contractions spontanées (muscle dorsal énérvé de Sangsue ou rectus abdominalis de Grenouille) ou battant rythmiquement (cœur de Grenouille, intestin de Cobaye).

Contribution à l'étude pharmacodynamique du camphre et de divers camphrosulfonates; RÉGNIER J. et M^{lle} LAMBIN S. (*Bull. Sc. pharm.*, 1941, 48, 341-353). — Voir *ibid.*, 1941, 48, 5, 71, 155, 230 et 285.

Sur un nouveau mode de dosage biologique de quelques alcaloïdes; DASTUGUE G. (*Bull. Sc. pharm.*, 1941, 48, 301-306). — Après avoir examiné l'action exercée par une centaine de substances sur le tonus et la contractilité du muscle dorsal

énérvé de Sangsue, l'auteur étudie l'action d'une quarantaine de substances sur la sensibilité de la même préparation vis-à-vis de l'acétylcholine.

Contribution à l'étude de la toxicité de la strychnine; HAMET R. (*Bull. Sc. pharm.*, 1941, 48, 306-318). — La plus faible dose de chlorhydrate de strychnine qui est toujours mortelle pour les Cobayes (dose mortelle 100 0/0 ou dose minimale toujours mortelle) est considérablement supérieure à la plus forte dose que ces animaux supportent sans mourir (dose mortelle 0 0/0 ou dose maximale jamais mortelle).

Contribution à la recherche toxicologique de l'apiol; LESPAGNOL A. et MERVILLE R. (*Bull. Sc. pharm.*, 1941, 48, 280-285). — Application de la réaction de Labat (*Bull. Soc. chim.*, 1909 [4], 5, 745). — Par chauffage au bain-marie bouillant pendant 45 secondes de $2cm^3$ SO_2H_2 + 1 goutte solution alcoolique d'acide gallique au 1/20^e + 1 goutte solution alcoolique d'apiol, il se développe une coloration vert émeraude intense: 1^o Détermination de la sensibilité de la réaction; 2^o Application à la recherche de l'apiol dans l'urine, le sang et les viscères.

Action stérilisante des phénols; TERSUMOTO S. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 73-76). — L'étude du pouvoir stérilisant de 10 phénols montre que, pour une même concentration, c'est l'acide picrique qui présente l'action stérilisante la plus forte, puis vient ensuite le thymol. Le phénol n'a une action stérilisante élevée qu'en solution 0,1 n. Cette action n'existe plus à une concentration 0,001 n. Le phloroglucinol n'a, non seulement, aucune action stérilisante, mais favorise même la croissance des bactéries. Les sels d'hydroquinone et encore plus ceux de thymol ont un pouvoir stérilisant élevé. Le pouvoir stérilisant des isomères *o*, *m* et *p* croît dans l'ordre $m < o < p$. La relation entre le pouvoir stérilisant des phénols et le nombre de groupements OH qui donnent le caractère acide aux phénols peut s'exprimer ainsi: monophénol < triphénol < diphénol.

(Anglais.)

Action stérilisante des acides et des phénols; TERSUMOTO S. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1941, 17, 2-3). — En général, les acides aromatiques et les phénols ont une action stérilisante sur les bactéries. Le galicacide, le résorcinol, le phloroglucinol et l'acide tétrahydroxyphthalique ont une action promotrice sur la croissance des bactéries. Le pouvoir stérilisant des phénols et des acides aromatiques varie en raison inverse de la valeur de leur pH . Les sels des acides aromatiques et des phénols n'ont aucun pouvoir stérilisant, sauf les sels de thymol, d'hydroquinone, des phénols halogénés, des phénols nitrés, des acides salicyliques, gallique et tannique. Ce sont les isomères para qui ont en général l'action stérilisante la plus forte. Le pouvoir stérilisant des composés étudiés dépend de leur vitesse d'adsorption ou de consommation par le protoplasma des bactéries.

(Anglais.)

Effets de composés vitaminiques K de synthèse sur la concentration en prothrombine chez l'homme; AGGELER P., LUCIA S. et GOLDMAN L. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 689-694). — Les 3 composés essayés (2 méthyl-naphtoquinone, chlorhydrate de 4-amino-2-méthyl-naphtol et phthiocol) se sont montrés très actifs dans 11 cas de jaunisse obstructive, un peu actifs dans 3 cas sur 11 de maladies chroniques du foie, et dans un cas de sprue et un cas de gastrocolite.

Composés antibémorragiques solubles dans l'eau; SUSTACHER S., FERNHOLZ E. et DOLLIVER M. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 43, 652-655). — Divers dérivés hydrosolubles de la 2-méthyl-naphtoquinone ou son hydroquinone ont été essayés sur le poulet carencé (activité mesurée 6 heures et 18 heures après administration). C'est la 2-méthyl-naphtoquinone elle-même ou l'hydroquinone correspondante qui sont les plus actives, surtout en solution aqueuse. Le phthiocol purifié est 1.000 à 2.000 fois moins actif.

Essai des sédatifs chez l'homme; v. WERZ R. et HOMANN G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 272-280). — Afin d'étudier l'effet des sédatifs chez l'homme, les auteurs utilisent la méthode suivante: ils proposent au sujet d'introduire aussi profondément que possible dans un tube cylindrique, muni de graduations, un fil de coton humecté, sans toucher aux parois. La lecture, sur ce tube de verre, de la profondeur atteinte par le fil, indique l'état d'agitation ou de repos du sujet. Les essais effectués avec 0,1 g de caféine et 1,0 de pyramidon ont montré que seule la caféine exerce une action constante d'excitation. Les sédatifs tels que bromures, luminal, valériane ou le mélange phénacétine-antipyrine peuvent neutraliser complètement l'action excitante de la caféine.

Études sur le mode d'action de la nicotine sur l'intestin de cobaye isolé en survie; RICHTER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 281-291). — Action purement musculaire. L'arécoline, à côté de sa forte action vagotrope, possède aussi une action inhibitrice sur l'intestin, analogue à celle de la nicotine. L'atropine, à haute concentration, neutralise les effets de la nicotine et de l'arécoline.

Action du véritol sur la quantité de plasma en circulation chez le Chien normal ou en collapsus; ZACHOWSKI J. et EHNIMB G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 325-329). — L'injection intraveineuse de 0,05-0,1 mg par kg de véritol chez le Chien anesthésié et à circulation normale augmente en règle générale la quantité du plasma circulant. Au cours de collapsus provoqués par la peptone ou la novocaïne, le véritol est en mesure de ramener à sa valeur normale ou même au delà la quantité du plasma en circulation.

A propos de la tachyphylaxie; RIETSCHEL H. G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 454-473). — L'apparition de la tachyphylaxie dépend aussi bien de l'espèce animale que de l'état général du sujet. L'éphédrine et le véritol à petites doses inhibent la tachyphylaxie. Les animaux sensibilisés à l'ergotamine sont plus sujets à la tachyphylaxie qui peut d'ailleurs être empêchée par de fortes doses d'atropine ou de cocaïne.

Étude comparative de la tachyphylaxie provoquée par les *d-l* et *l-v* éritols ainsi que par la *d-l*-éphédrine; SMIATEK A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 547-550). — Par la méthode de l'injection intraveineuse continue chez le Chat, l'auteur montre que l'action du véritol lévogyre se maintient beaucoup plus longtemps que celle de la forme racémique. L'action de la *l*-éphédrine est encore plus fugace que celle du véritol racémique.

Deux cas d'accoutumance à la dolantine; KUCHER I. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 688-689). — D'après les auteurs, la dolantine ne donnerait pas lieu à un phénomène

d'accoutumance analogue à celle de la morphine. Or, il n'en est rien, puisque ce travail rapporte deux cas de ce genre.

Observations sur l'activité cardiaque des glucosides digitaliques; BAUER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 661-678). — Étude électrocardiographique.

Action de l'hypochlorite de chaux sur la peau; LEBDUSKA J., PIDRA J. et POKORNY F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 629-641). — L'hypochlorite de chaux, utilisé pour la neutralisation des effets des gaz toxiques sur la peau, attaque facilement ce tégument. Étude des effets cutanés de cette substance et des moyens de les éviter.

Les actions centrales de la véraltrine; RICHTER H. et THOMA H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 622-628). — Les auteurs ont démontré l'action centrale de la véraltrine en l'injectant dans l'artère vertébrale.

Les substances antiinflammatoires de l'essence de camomille; ALBATH W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 619-621). — L'essence de *Matricaria Chamomilla* contient, en dehors de l'azulène, une autre substance dont l'action antiinflammatoire est analogue à celle de l'azulène. Cette substance dont la proportion dans l'essence ne dépasse pas 0,05 0/0 (la proportion de l'azulène étant de 1 0/0), se rapproche beaucoup du verdazulène de Willstaedt.

Phosphate de choline; EICHLER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 576-586). — Le phosphate de choline, à la dose de 5-10 mg chez le Chat, produit une hypertension, que l'on peut observer même après traitement préalable de l'animal par l'atropine ou la nicotine. La décapitation et l'adrénalectomie ne suppriment pas l'effet de la choline. Sur l'intestin, le phosphate de choline provoque la diminution du tonus musculaire. L'action est inversée par l'ergotamine. La toxicité de cet ester est trop faible, 10 fois moins que celle de la base.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XV, XVI et XVII; v. ISSEKUTZ B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 551-566, 567-568, 569-571). — Étude de l'action méthémoglobinisante chez le Chat des injections de *p*-aminophénol, phénolhydroxylamine, dinitrobenzène (trois isomères), NO₂Na. La phénolhydroxylamine produit un effet 10-15 fois plus puissant que le *p*-aminophénol. Le *m*-dinitrobenzène diffère des autres substances par son action progressive et très prolongée (plusieurs jours). Le sang des animaux normaux contient constamment 8,6 0/0 de MétHb. Après la disparition de MétHb. formée sous l'influence d'un toxique, la quantité de Hb dans le sang retrouve aussitôt sa valeur antérieure normale, ce qui montre la transformation totale de MétHb en Hb.

Contribution à l'étude pharmacologique du système extrapyramidal. I. Action de l'harimine chez les Chats à système nerveux intact. II. Action de l'harimine chez le Chat sans neocortex; BEER A. G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 377-392, 393-407). — L'harimine se comporte chez le Chat normal comme un convulsivant à action centrale, mais la persistance des troubles moteurs et psychomoteurs chez l'animal dégrébré sous l'influence de l'administration de cet alcaloïde montre que celui-ci agit également sur le système extrapyramidal.

Critique du travail d'Elkers sur

l'action des composés arseniés et anti-moniés sur le métabolisme glucidique; PROVINCIALI G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 372-376). — Critique du travail d'Elkers paru aux *Arch. exp. Path. Pharm.*, 191.

Action circulatoire de la véraltrine; JARISCH A. et RICHTER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 347-354). — L'action hypotensive de la véraltrine chez le Chat est due à un reflexe vasculaire dépressur à point de départ thoracique et transmis par le vague afférent.

Les voies afférentes de l'action véraltrine sur les nerfs cardiaques; JARISCH A. et RICHTER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 355-371). — Le reflexe hypotenseur véraltrinique de Bezold a comme point de départ principal la partie auriculaire du cœur et il est transmis par la branche cardiaque du vague.

Action des doses toxiques de quinine sur le métabolisme du Lapin; v. WICHT E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 332-346). — La quinine à haute dose provoque chez le Lapin un trouble de métabolisme portant sur la dégradation du glycogène, accompagné de créatinurie. La glycémie et la lactécémie augmentent. Si les animaux sont déjà atteints d'une créatinurie d'origine étrangère, l'augmentation de la lactécémie ne se produit pas. La quinine fait donc disparaître la propriété du foie et des muscles de transformation du sucre ingéré en glycogène, propriété qui n'est pas rétablie par l'insuline.

Action du cardiazol absorbé par l'intestin ou par la langue; KUSCHEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1939, 193, 330-331). — Le cardiazol est rapidement résorbé chez le Chat par la muqueuse linguale et intestinale, la première voie étant même plus perméable que la seconde. L'administration, à doses fractionnées, du cardiazol par ces deux voies d'introduction peut remplacer parfaitement l'injection intraveineuse continue.

Recherches thérapeutiques avec le bioxyde de germanium; SCHWARZ R. et SCHOLZ H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, 74, 1676-1679). — GeO₂ peut être absorbé par la voie buccale sans inconvénient; la voie intraveineuse peut être nuisible. L'introduction par voie buccale peut suffire pour produire les effets possibles, notamment une action excitante douce, non spécifique, sur la formation des globules rouges du sang; elle est sans action sur les globules blancs.

L'hydrogénation catalytique de quelques dérivés du benzimidazole; HARTMANN M. et PANITZON L. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1692-1694). — Le méthyl-2 tétrahydrobenzimidazole possède un effet diurétique marqué sur le Lapin et le Chien. D'autres dérivés tétrahydrogénés ont une action moins sensible. (Allemand.)

La théorie de la chimiothérapie par les sulfamides; HEUBNER W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 953-955). — Sur une quantité déterminée d'un sulfamide administré, une faible partie seulement intervient dans la lutte contre les germes de l'infection. La majeure partie s'élimine intacte ou après transformation. Cette transformation a lieu surtout sous forme d'acétylation de la fonction aminée, ce qui, dans le cas de l'eubasine surtout, donne lieu à la formation de calculs rénaux très gênants. La faible fraction vraiment utile dans la chimiothé-

rapie, le devient selon certains auteurs, après avoir subi une oxydation, sans doute en donnant naissance à l'hydroxylamine. Mais l'on sait que les produits d'oxydation des amines aromatiques sont des poisons méthémoglobinisants. La formation de la MétHb est d'ailleurs fréquente avec les dérivés sulfamidés. S'il en est bien ainsi, le même produit serait par conséquent responsable de l'effet thérapeutique et de l'action méthémoglobinisante. Or, il existe en effet un certain nombre d'observations qui parlent en faveur de cette manière de voir. La formation de la MétHb sous l'influence de la phénylhydroxylamine ou son produit d'oxydation, le nitrosobenzène, est un processus catalytique, sans rapport par conséquent avec la quantité réelle du catalyseur qui y intervient. On pouvait admettre un processus catalytique analogue chez les bactéries.

Lésions rénales consécutives au traitement sulfamidé; ENGER R. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 1292-1295). — L'auteur rapporte le cas d'un homme de 40 ans qui, après avoir absorbé en 4 jours 11 g de néouliron, a manifesté une anurie très grave. Le trouble rénal a disparu après un traitement énergétique de 5 jours.

Sur le traitement du charbon par le prontosil; DORFFEL J. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 827). — L'auteur rapporte deux cas de charbon traités par le prontosil.

Chimiothérapie de la méningite épidémique; KOCH D. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 848-849). — L'auteur a traité 14 malades âgés de 2 à 30 ans. Deux de ces malades sont morts. Les 12 restants traités par l'eubasium sont guéris après une période moyenne de traitement de 19 jours.

A propos de l'action centrale des sulfamides; MARX H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 30-31). — L'auteur admet que l'activité des sulfamides dans les maladies infectieuses est due en partie aussi à l'action de ces médicaments sur les régulations centrales. Telle est par exemple l'action antipyrétique de la sulfapyridine, action qu'il attribue à la molécule entière et non pas au noyau pyridinique. Bien d'autres fonctions végétatives réglées par les centres, se trouvent être influencées par la médication sulfamidée (la glycémie, la sécrétion du suc gastrique, etc.).

Prophylaxie chimique de la gangrène gazeuse. V. Emploi local des sulfaniles et chances de succès dans des conditions d'infection qui se rapprochent des conditions naturelles (plaies infectées de terre); SCHREUS H. Th. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 14-17). — Les dérivés sulfamidés (cibazol, glubocid, mésudine, prontalbine, sulfacide, *p*-aminobenzène-sulfonamidoisopropylthioiazole) appliqués localement sur une plaie infectée expérimentalement par des particules terreuses et refermée empêchent l'apparition de la gangrène gazeuse. L'activité du produit dépend de la dose employée ainsi que de l'intervalle passé entre l'inoculation et le traitement. Ce temps ne doit pas se prolonger au delà de 8 heures. La mésudine, le glubocid et le dérivé thio-diazolique sont les produits les plus actifs. Ils sont encore actifs 8 heures après l'infection si les doses sont comprises entre 0,6 et 0,8 g/kg.

Sur le mode d'action du *p*-aminobenzènesulfonamide et de ses dérivés; IVANOVIC G. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1942, 101, 58-80). — Le sulfanilamide et ses dérivés possèdent une forte action bactéri-

stastique supérieure à celle du phénol et des acides benzoïque et salicylique. D'ailleurs l'effet antiseptique développé par ces derniers produits n'est pas tout à fait identique à celui des sulfamides, puisqu'il n'est pas inhibé par l'acide *p*-aminobenzoïque. Au contraire l'action bactériostatique de tous les corps sulfamidés est supprimée sous l'influence de l'acide *p*-aminobenzoïque, propriété qui est strictement spécifique à celui-ci. Ses isomères, même à une concentration 20.000 fois supérieure, ne peuvent pas développer cet effet antisulfamide. Contrairement aux constatations de West et Coburn, ni la cozymase des globules rouges, ni celle de la levure ne sont capables de manifester une action antisulfamide quelconque. L'auteur propose une explication de la sulfamidorésistance des staphylocoques par l'intervention de ces antisulfamides.

Sur la posologie de la quinine au cours de l'accouchement; HEYROWSKY K. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 576). — La quinine n'est pas un vrai produit oocytocique; elle sert simplement à la sensibilisation de l'utérus. La dose moyenne de la quinine au cours de l'accouchement ne doit pas être supérieure à 0,002 g/kg. La dose maxima ne doit pas dépasser 0,3-0,4 g en 3-4 fois.

La diminution des douleurs au cours de l'accouchement au moyen de la dolantine; BENTHIN W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 760-762).

Essais de désinfection au moyen de la poudre quartamon; GARTNER H. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 796-797). — Le Quartamon est le chlorobenzylate d'un alcoylamide à poids moléculaire élevé de l'acide diméthylaminoacétique. C'est une poudre légère avec une faible odeur assez agréable. Elle possède une action germicide suffisamment élevée pour pouvoir être utilisée

dans la désinfection des instruments de chirurgie.

Action de la *d,l*-leucyl-glycine sur la formation et la croissance du cancer par le benzopyrène; SCHAIRER E. et RECHENBERGER J. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 64). — Il a été impossible d'empêcher chez le Rat la formation du cancer du benzopyrène par une administration continue de *d,l*-leucyl-glycine.

Sur la névralgie des nerfs glossopharyngien et trigeminus et leur traitement par le venin des serpents; BEHRMANN W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 817-819).

Sur le mode d'action et les indications des venins des serpents et en particulier du venin de Naja; ROTTMANN A. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 897-900, 930-933). — Revue.

Sur le nouveau désinfectant cutané « Dibromol »; DENECKE K. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 853). — Le dibromol est une solution alcoolique d'un acide sulfonique isocyclique pyrogéné; en tant qu'antiseptique cutané, il agit exactement comme la teinture d'iode.

Nouveau produit de contraste pour l'examen radiologique de la vésicule biliaire; DOHRN M. et DIEDRICH P. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 1133-1134).

Sur la question de la visualisation de la vésicule biliaire par administration par os de produits de contraste; KLEIBER M. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 1134). — Les auteurs de ces deux articles estiment avoir trouvé dans l'emploi du *bilislectan* (acide β -hydroxy-4 diiodo-3,5 phényl)- α -phénylpropionique le meilleur moyen pour la visualisation, par la voie buccale, de la vésicule et des voies biliaires.

Traitement des effets de la congélation au moyen de pommades à base de folliculine; WOBKER W. (*Deut. med. Woch.*, 1940, 66, 1265-1267).

Traitement de l'asthme bronchique avec de petites doses de cuivre; SCHIMERT G. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 124-126). — Le traitement consiste à pratiquer des injections intraveineuses de Cu colloïdal aux doses de 10 à 100 γ . On obtient 40 0/0 de guérisons.

Un trouble rare et passager dans la conduction de l'excitation révélé par l'électrocardiogramme; LIPPROSS O. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 33-36). — De fortes doses de salicylate de Na peuvent amener des troubles passagers de la conduction de l'excitation du cœur.

Les hypochlorites dans la chirurgie de guerre; MANNINGER W. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 169-170). — L'auteur donne une formule pour préparer une solution équivalente à celle de Dakin, à partir de ClONa et d'acide borique.

Intoxications chroniques par le sulfure de carbone dans les industries de soie artificielle et de cellulose; SCHRAMM H. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 180-182).

La théorie de l'action potentielle des poisons en pharmacologie; LAUBENDER W. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 287-290). — Ce qu'on appelle action potentielle des poisons correspond à une action transitoire de ces substances qui n'a pu encore être complètement expliquée; elle correspond à un déséquilibre entre la concentration de poison à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule. Pour ceux de ces corps qui ont un caractère d'hormones (adrénaline, acétylcholine, insuline), il vaudrait mieux parler de « substances potentielles ».

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Sur l'influence mutuelle des ions déterminants et non-déterminants du potentiel dans les sols; KRYUT H. R. et KLOMPE M. (*Proc. Amsl.*, 1940, 43, 975-978). — Lorsque l'on ajoute à un sol de IAg préparé de la manière usuelle à partir de IK et NO₃Ag et repeptisé une solution d'un électrolyte indifférent, comme (NO₃)₂Ba, en concentrations croissantes, le *pH* du sol croît jusqu'à une certaine valeur, puis décroît ensuite, le phénomène étant d'autant plus marqué que le sol est plus concentré en IAg.

Recherches sur la répartition du bore dans les espèces végétales; BERTRAND G. et SILBERSTEIN L. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 154-160). — Nouvelles déterminations de la teneur en bore de plantes appartenant à des familles très variées. Il est confirmé que les Monocotylédones et, en particulier, les graminées sont plus pauvres en cet élément que les Dicotylédones.

Sur l'absorption et l'utilisation de l'azote par les Céréales; BURGEVIN H. (*C. R.*, 1941, 212, 569-571). — Des expériences faites sur l'Orge établissent que certains facteurs susceptibles de faire varier considérablement le rendement des Céréales — époque d'application de l'engrais azoté, diminution de l'éclaircissement, date du semis — ne modifient que d'une manière insignifiante la formation des matières azotées. Il s'ensuit qu'une diminution de rendement, en présence d'une absorption presque invariable d'azote, entraîne un enrichissement global relatif de la plante en cet élément, enrichissement beaucoup plus marqué dans la paille

que dans le grain. Tous les facteurs qui déterminent le rendement influent par conséquent sur la teneur en azote des Céréales.

Sur les propriétés antidoryphoriques des arsénates alcalinoterraux; RAUCOURT M. et GUÉRIN H. (*C. R.*, 1941, 213, 745-748). — On a déterminé la toxicité, vis-à-vis du Doryphore, du métaarséniate de Ca, de l'orthoarséniate bicalcique tétrahydraté, du pyroarséniate de Ca, du biarséniate pentacalcique 2 As₂O₅ · 5 OCa · 5 OH₂, de l'orthoarséniate tricalcique anhydre et de l'arséniate tetracalcique As₂O₅ · 4 OCa · OH₂. La toxicité était évaluée en offrant à des larves des feuilles de Pomme de terre recouvertes d'une couche uniforme de sel et en recherchant la dose de As entraînant la mort de 50 0/0 des insectes. A l'exception du métaarséniate de Ca, dont l'insolubilité dans l'eau explique la faible activité, tous les sels ont des toxicités comparables et sont plus actifs que l'arséniate plombique; les essais sur cultures ont donné des résultats supérieurs à ceux que permet d'obtenir ce dernier.

Évolution et bilan du soufre dans un sol en place; DEMOLON A. et BASTISSE E. (*C. R.*, 1941, 212, 1002-1004). — Des expériences poursuivies pendant dix ans au Centre agronomique de Versailles montrent que les réserves organiques et minérales d'un sol de richesse plutôt inférieure à la moyenne fournissent encore aux eaux de drainage, après dix ans, une quantité de S atteignant 33,8 kg par hectare et par an pour la couche arable. Dans le sous-sol, S est en presque totalité sous forme de combi-

naisons minérales, SO₄Ca et composés ferriques, qui s'éliminent très lentement. Les apports atmosphériques se chiffrent par 10 kg de S environ par hectare et par an. Les réserves de S d'un sol moyen sont donc susceptibles de pourvoir aux besoins des récoltes pendant une période assez longue, mais vont cependant en s'épuisant.

L'évolution du complexe pecto-cellulosique dans les fruits conservés par le froid; ECHEVIN R. (*C. R.*, 1941, 213, 458-460). — Les expériences ont été faites sur une poire d'hiver, la Passe-Crassane, où les matières pectiques et la cellulose ont été dosées comparativement sur des fruits conservés à température ordinaire et sur des fruits conservés en chambre froide (+ 1°). Les premiers perdent en deux mois 12 0/0 d'eau et 20 0/0 de matière sèche, tandis que les pectines solubles y augmentent régulièrement jusqu'à la maturation. Les seconds perdent en cinq mois moins de 12 0/0 d'eau et moins de 4 0/0 de matière sèche; l'hydrolyse des propectines en pectines solubles, d'abord entravée par le froid, reprend ensuite activement jusqu'à la maturation. Dans les deux cas on observe à ce moment une diminution de la cellulose. D'après les pertes en matière sèche, il semble que l'activité cellulaire soit cinq fois faible dans les fruits conservés en chambre froide, mais sans que cette diminution de l'activité vitale agisse en rien sur le fonctionnement des diastases, manifestée par l'hydrolyse des propectines.

Sur le métabolisme glucidique des

Ceps de vigne sains et court-noués; BOSC M. et BENEZECH C. (*C. R.*, 1941, 212, 1168-1169). — Les feuilles, sarments, racines et fleurs de ceps de vigne sains et court-noués ont été analysés au point de vue sucres réducteurs témoins du métabolisme. Les résultats montrent que les sucres non hydrolysables importent seuls, et qu'il n'y a pas de quantités appréciables de saccharose dans les ceps étudiés. Les sucres réducteurs sont plus abondants dans les feuilles et les sarments, moins dans les fleurs et les racines des sujets court-noués que dans les mêmes organes des sujets sains. Cette glycogénèse anormale des tissus foliaires explique l'atténuation de la maladie à l'obscurité, son aggravation par l'exposition aux rayons solaires, ainsi que l'abondance des grappes et la « coulure » présentée au moment de la floraison par les ceps court-noués.

Extraction de l'enduit cireux du grain de blé, des lipides de la farine dans leurs rapports avec la valeur boulangère; PIETRE L. (*C. R.*, 1941, 213, 250-252). — Un revêtement cireux formé de carbures saturés $C_{17}H_{35}$ et d'alcools mono- et polyatomiques protège le grain de blé, en modifiant sa perméabilité, contre les excès d'humidité et les microorganismes. Cet enduit peut être extrait par l'éther au Soxhlet. La distillation de l'éther laisse un résidu lipidique solide à 20°, d'odeur aromatique et que le pentane sépare en une huile liquide teintée de brun et une poudre cristalline grisâtre. Les farines faites avec les grains ainsi décapés abandonnent encore une certaine quantité de produits lipidiques par extraction à l'éther. La valeur boulangère des farines ainsi traitées et débarrassées de tout solvant a été ensuite déterminée par la méthode de Pelshenke et on a constaté une forte augmentation de la valeur de l'indice.

Sur la présence et l'origine de l'acétylméthylcarbinol et du butanediol-2.3 dans les cidres normands; GUITTONNEAU G., TAVERNIER J. et BÉJAMBES M. (*C. R.*, 1941, 213, 257-259). — Les cidres de Basse-Normandie contiennent de manière presque constante l'acétylméthylcarbinol et le butanediol-2.3 à des doses variant de quelques milligrammes à 700 milligrammes par litre. La proportion du second composé par rapport au premier est d'autant plus forte que le cidre est plus ancien. La synthèse carboligasiqne ne pouvant expliquer que partiellement, même dans les cidres « framboisés », la formation d'acétylméthylcarbinol, les auteurs ont soumis les échantillons à une analyse bactériologique qui a révélé la présence d'*Aerobacter*, qui sont sans aucun doute les agents microbiens responsables de la maladie dite des « cidres verts ». Par suite des conditions de fabrication, les *Aerobacter*, et par suite l'acétylméthylcarbinol et le butanediol, sont plus abondants dans les cidres industriels, en particulier les cidres doux, que dans les cidres de fabrication fermière où la prolifération de la levure entrave celle des *Aerobacter*.

Toxicité des coques de cacao et influence de celles-ci sur la toxicité de la caféine; MILLAT L. (*C. R.*, 1941, 213, 591-593). — La toxicité de décoctions de coques de cacao a été déterminée par injection dans le péritoine de Cobayes. Les courbes obtenues montrent une toxicité très faible. Mais, malgré cette toxicité propre, l'addition de ces décoctions au café diminue la toxicité de la caféine par une véritable action phytoactuelle atténuant la sensibilité de l'organisme vis-à-vis de cet alcaloïde.

Sur la valeur alimentaire des protéides de la graine d'Arachide (Arachis hypogaea L.). Existence de *d(-)* thréonine (acide α -amino- β -hydroxy-*n*-butyrique) dans ces protéides; MACHEBŒUF M. et TAYEAU F. (*C. R.*, 1942, 214, 37-39). — La farine d'Arachide obtenue après extraction de l'huile par un solvant contient des protéides, arachine et conarachine où les auteurs ont recherché et dosé les aminoacides. L'arachine est pauvre en tryptophane, en méthionine, en thréonine et peut-être en isoleucine, mais le mélange des deux protéides, tel qu'il existe dans le tourteau, est suffisamment riche en aminoacides pour constituer un bon aliment protéidique pour le Rat. Le tourteau de presse est indigeste et même légèrement toxique pour l'Homme, mais la farine déshuillée aux solvants est dénuée de toxicité et peut être envisagée comme un bon élément de complément d'un régime pauvre en viande.

Chimie colloïdale et diététique; HENPKE W. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 291-293). — L'auteur montre combien le pain est un système colloïdal compliqué. Il donne les microphotographies de coupes de pain de diverses fabrications qui font apparaître leur différence d'homogénéité et de finesse.

Remarques sur la détermination du régime potassique du sol; DE VRIES O. et HETTERSCHIJ C. W. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 789-792). — Le potassium se trouve dans le sol sous diverses formes présentant des solubilités différentes et dont l'utilité pour les plantes n'est pas la même. En employant des liquides d'extraction de différentes compositions et en extrayant plusieurs fois une même quantité de sol, on peut arriver à avoir certains renseignements sur la nature du K dans le sol. (Anglais.)

Antioxygènes des huiles. XIV. Action des phosphatides sur l'oxydation de l'huile de Soja; NAKAMURA M. et TOMITA S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 245 B-246 B). — Le phosphatide, la lécithine et la céphaline obtenus à partir de l'huile de Soja extraite par C_6H_6 , n'ont qu'une très faible activité antioxygène et on n'a observé aucune relation entre la concentration et leur degré d'activité. (Anglais.)

Antioxygènes des huiles. XVII-XIX; NAKAMURA M. et TOMITA S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 271 B-273 B). — Étude de l'action des substances insaponifiables des stérols et des pigments extraits de l'huile de Soja sur l'oxydation de l'huile de soja raffinée. Les matières insaponifiables agissent comme antioxygènes à la concentration de 0,5-1 0/0. Les stérols n'ont aucune action sur l'oxydation de l'huile de soja purifiée sous l'action de la lumière ultraviolette. Les pigments agissent aussi comme des antioxygènes. (Anglais.)

Sur la teneur en vitamine A de quelques huiles végétales; SCHEUNERT A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 342-343). — Les huiles des plantes indigènes (Lin, Pavot, graines de Courge, Colza) ont une teneur très faible en vitamine A (6-7 u. i. par g seulement pour l'huile de Colza). Les huiles de pépins de Citron, l'huile de Sésame, l'huile de Noix de Coco ne contiennent pas de vitamine A. L'huile de Maïs n'est pas non plus une bonne source de cette vitamine. Les huiles de Palme, à cause de leur richesse en carotène, peuvent posséder une forte action vitaminique A, supérieure même à celle de la Carotte et du beurre d'été.

Sur la teneur en vitamine C du lait desséché; JUNG F. (*Klin. Woch.*, 1940,

18, 153-155). — L'auteur ne trouve pas de différence entre le lait desséché et le lait normal en ce qui concerne la teneur en acide ascorbique.

Teneur en vitamine C et en carotène des animaux d'abattoir et des volailles; MAXIM M. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 203-204). — La teneur en vitamine C du sérum des animaux d'abattoir et des volailles varie entre 0,40 et 1,40 mg par 100 cm³. Celle du carotène oscille entre 1775 et 3,8 γ par 100 cm³, dont le β -carotène constitue la majeure partie.

Sur l'acide ascorbique combiné des plantes; HOLTZ P. et REICHEL Ch. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 461-463). — On sait que l'acide ascorbique se trouve dans les plantes en partie sous une forme combinée, d'où il peut être libéré par hydrolyse acide. Le meilleur moyen pour l'isolement de l'acide ascorbique combiné est de soumettre à l'hydrolyse en présence de ClH 0,5 N dans une atmosphère de CO_2 pendant 10 à 15 minutes le précipité protidique obtenu par les acides trichloracétique, sulfosalicylique ou métaphosphorique. À l'aide de cette méthode, la présence de cette combinaison a été démontrée dans les Pommes de terre, Carottes, Pommes, Oignons, Céleri et Choucroute.

L'utilisation des fruits du sud; HEUPKE W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 686-687). — L'auteur étudie la composition des Bananes, des Figues et des Dattes, ainsi que leur digestibilité et leur assimilation chez l'Homme.

Expériences de métabolisme sur l'alimentation protidique du peuple allemand au cours de l'hiver de guerre 1939-1940; BICKEL A. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 393-396, 423-426). — Il n'a pas été constaté d'insuffisance dans l'alimentation protidique de la population en Allemagne au cours de l'hiver 1939-1940. On a constaté, au contraire, une amélioration dans la période du 15 décembre 1939 au début de mars 1940. La qualité de la nourriture pendant cette période se rapprochait de celle dont on disposait en temps de paix. La quantité de 60-70 g d'albuminoïdes par personne et par jour suffit aux populations civiles en temps de guerre.

Réflexions sur le problème de la préparation d'une boisson caféinée avec des matières indigènes; EICHLER O. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 176-178). — L'auteur propose d'ajouter de la caféine au café préparé avec des céréales, dans une proportion qui corresponde à celle du café naturel.

Influence du lait irradié sur la fréquence du rachitisme parmi les enfants nés vers la fin de l'hiver dans une grande ville; GRASER E. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 82-86).

Études sur la pharmacognosie des médicaments, agissant à travers la peau ainsi que des produits qui servent comme véhicules à ces médicaments; nouvelles observations sur la résorption par la peau du plomb incorporé dans des pommades à base de matières grasses naturelles ou synthétiques; SCHMID R. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 158-160). — L'auteur constate que la résorption cutanée du Pb incorporé dans une substance grasse synthétique est de 10 0/0 moins forte que celle d'une pommade diachylon ordinaire ayant même activité thérapeutique.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Nouvelle pipette à mélanger et à mesurer; UHL F. A. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 321-322). — Cette pipette permet de mesurer de faibles volumes de liquide et peut être utilisée avec avantage en spectrométrie, colorimétrie et polarographie.

Sur une microburette sans robinet avec réservoir d'attente et sur son emploi avec quelques méthodes anciennes et nouvelles d'analyse quantitative; LUETGERT I. et SCHROFER E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1941, 49, 257-270). — Description de l'appareil et exemples de son emploi pour l'iodométrie, l'argentométrie, la manganimétrie, l'acidimétrie, le titrage au sulfate cérique. La précision obtenue est, suivant les méthodes, de 0,8 à 4 0/00.

Microburette automatique avec échelle horizontale; HYBBINETTE A. G. et BENEDETTI-PICHLER (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 15-22). — Burette d'une capacité de 0 cm³ 6; la partie graduée est disposée horizontalement; elle a une longueur de 0 m. 20 et un diamètre intérieur de 2 mm. Le contenu de la burette s'écoule par gravité quand son extrémité touche le pari du bécher ou la surface de la solution à titrer. Quand le contact est rompu, l'écoulement s'arrête grâce à la tension superficielle qui prend naissance au niveau du ménisque de la solution à l'extrémité de la burette: on peut, à l'aide d'une loupe, déterminer la position du ménisque dans la partie calibrée du capillaire à 1/10^e de mm près. Précision dans la détermination du volume de la solution écoulée: ± 0,3 λ.

Microburette volumétrique munie de récipients de réserve facilement remplaçables; MIKA J. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 111-122). — Microburette volumétrique permettant une prise d'essai de 0 cm³ 001 à 7 cm³. A l'aide d'un ballon relié à un dispositif de mesure semblable à une vis micrométrique, on introduit par pression une quantité déterminée d'huile de paraffine dans un récipient semblable à une pissette à jet et rempli de la solution étalon et d'huile de paraffine. Pour des mesures de liquide de 1 cm³, l'erreur est de ± 0,07 0/0 et si les quantités de liquide sont plus grandes de ± 0,02 0/0. L'auteur, se basant sur la somme minima du carré des erreurs, établit une méthode par laquelle on peut atteindre une concordance très satisfaisante entre la lecture sur la burette et la quantité de liquide lors du jaugeage relatif de la graduation de la burette.

Une nouvelle méthode d'analyse qualitative des cathions; CHARLOT G. et BÉZIER (M¹⁰ D.) (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4]-24, 86-91). — Principe: Méthode permettant de caractériser la plupart des cathions dans un mélange, sans emploi de SH₂. Les réactions utilisées sont, en grande majorité, déjà connues. Pour les adapter à leur méthode, les auteurs les ont rendues spécifiques soit par formation de complexes, soit en fixant convenablement les conditions de pH ou de potentiel d'oxydo-réduction de l'essai.

Remarques stœchiométriques; FUCHS P. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 333). — Remarques sur diverses erreurs contenues dans l'ouvrage récent (1941) de NYLEN et WIGREN: INTRODUCTION A LA STÉCHIO-MÉTRIE (*Einführung in die Stöchiometrie*).

Études sur le pouvoir réactionnel des réactifs organiques dans l'analyse des métaux; FISCHER H. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 38-56). — Réactifs utilisés: diphenylcarbazono, diphenylcarbazono, α-nitroso β-naphtol, β-nitroso α-naphtol. Il résulte de cette étude qu'il existe une relation entre le pouvoir réactionnel des cathions, la stabilité des complexes et les configurations électroniques des cathions réagissants. La propension à la formation de complexes stables est surtout marquée chez les cathions des éléments de transition dont les orbitales électroniques ne sont pas complètes; il faut y adjoindre le groupe des cathions à 18 électrons périphériques. Le pouvoir réactionnel des cathions à 18 + 2 électrons périphériques est notablement moins grand, de même que le domaine du pH dans lequel se forment les complexes.

Recherches sur l'application des sels de cathions complexes pour la détection microscopique des anions; HYNES W. A. et YANOWSKI L. K. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1939, 27, 335-338). — L'aquo-pentamino-cobaltchlorure [Co(NH₃)₅OH]₂Cl₂ forme des dithionates, des ferricyanures, des oxalates et des sulfosalicylates cristallins qui conviennent pour la recherche de ces ions.

Recherches avec des échangeurs organiques de bases en analyse microchimique; WIESENBERGER E. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 176-180). — L'auteur utilise une résine synthétique dénommée « Wofatit-K » (cf. GRIESSBACH, *Angew. Chem.*, 1939, 52, 216 et RICHTER, *Id.*, 1939, 52, 679); elle lui a permis d'échanger dans quelques solutions salines des cathions contre des ions hydrogène. Les solutions acides obtenues furent titrées avec des solutions de HONa n/100.

Une nouvelle méthode physicochimique de détermination des constituants des mélanges. Considération particulière de l'emploi de la méthode pour l'étude des huiles minérales, des huiles synthétiques et des fractions du goudron; IBING G. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 60-65). — On mesure le poids moléculaire moyen M_r du mélange par cryoscopie dans un corps n'existant pas dans le mélange, puis le poids moléculaire M_f dans le corps dont on cherche le pourcentage dans le mélange, et on établit une formule simple qui lie ce pourcentage à M_r , M_f et aux poids de mélange et de solvant employés dans la deuxième détermination. La méthode s'applique avec certaines restrictions relatives aux cas de dissociation en ions ou d'associations moléculaires. On peut ainsi doser par exemple le benzène ou le toluène ou les xylènes dans leurs mélanges, dans les benzols techniques et dans divers produits d'hydrogénation de brais, la naphthaline dans des mélanges avec ses produits d'hydrogénation ou dans des produits techniques divers, l'antracène, le phénol, les divers crésols, les xylénols dans les mélanges et produits techniques. On envisage aussi l'application de la méthode aux acides gras, aux alcools, aux hydrates de carbone, aux paraffines, aux naphthènes, aux mélanges eau-alcool.

Sur le fondement et les calculs de la « nouvelle méthode physico-chimique de dosage des constituants des mé-

langes »; EBERT L. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 128-129). — La formule indiquée par G. Ibng (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 60) reliant le pourcentage 100 x d'un constituant dans un mélange avec le poids moléculaire moyen M_r , obtenu par cryoscopie dans une substance absente du mélange, le poids moléculaire M_f , donné par cryoscopie du mélange dans le constituant à doser, et le poids moléculaire M_l de ce constituant, peut être à la fois corrigée et simplifiée et prend la forme:

$$x = \frac{L \cdot M_l(M_f - M_r)}{M_r(M_l G + M_f L)}$$

G étant le poids du mélange dissous dans le poids L du constituant à doser, lors de la détermination de M_f , $M_l G$ étant négligeable vis-à-vis de $M_f L$, la formule peut se réduire avec une approximation suffisante, à:

$$x = \frac{M_l(M_f - M_r)}{M_r \cdot M_f} = \frac{M_l}{M_r} - \frac{M_l}{M_f}$$

Sur la théorie des méthodes d'électroanalyse rapides; SCHLEICHER A. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 173-177). Cf. C. P. p.

Sur l'interprétation des phénomènes dans le titrage potentiométrique d'après la méthode « dead stop » de Foulk et Bawden; BOTTGER W. et FORCHE H. E. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 138-153). — Critiques des considérations théoriques fournies par FOULK et BAWDEN (*J. amer. chem. Soc.*, 1926, 48, 2045), inventeurs de la méthode dite Dead-Stop. 1^o Il n'est pas justifié de parler de l'action concomitante de H₂ développée électrolytiquement, quand il s'agit d'une aussi faible tension de polarisation (environ 15 millivolts dans le mode opératoire A). 2^o Si l'on envisage le mode opératoire B, une tension de polarisation est superflue. Lorsqu'on remplit les deux demi-cellules avec des solutions salines de diverses concentrations, il se produit une « chaîne de concentration » (Konzentrationskette) qui n'est toutefois pas celle selon Nernst. Cependant un tel système fonctionne aussi, quoique imparfaitement, dans les cas où le sel se trouve en solution de même concentration autour des deux électrodes. L'explication normale repose sur l'action électromotrice de l'iode libre (ou de l'ion triiode). La condition essentielle pour que ce phénomène se réalise rapidement est la présence d'un ion, comme l'hyposulfite ou l'iodure, qui cède des électrons à l'autre électrode et lui confère un caractère anodique.

Utilisation des méthodes électrométriques en microchimie; EHRHARDT U. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 125-128). — Revue des travaux sur l'adaptation aux analyses microchimiques, des mesures potentiométriques et conductométriques et des mesures de constante diélectrique.

La chromatographie inorganique. V. La chromatographie inorganique comme aide à la microanalyse; SCHWAB G. M. et GHOSH A. N. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 39-40). — Adaptation de la chromatographie à la microanalyse, spécialement par l'emploi d'un tube de dimensions réduites, diamètre, 1 à 2 mm; longueur 12 cm. Exemples donnant la limite de quantité décelable de divers cathions sur O₂Al₂, dans le cas de

cations séparés et dans le cas de mélanges $Fe^{2+} Cu^{2+}$ dans les rapports 1 : 1 et 1 : 10.

L'analyse spectrale quantitative au moyen de l'arc intermittent; de BOER F. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 5-12). — L'auteur emploie un appareil donnant un arc intermittent produit par contacts répétés des électrodes. Chaque arc partiel a une durée à peu près constante. Pour l'emploi de cette méthode pour l'analyse de petites quantités de Ag dans Cu, le choix des raies spectrales convenables a présenté quelques difficultés. Les résultats obtenus pour les petites quantités sont à peu près aussi bons que ceux donnés par l'analyse à l'aide de l'étincelle, mais pour les grosses quantités les résultats donnés par l'arc sont plus mauvais que ceux fournis par l'étincelle. Les raisons de ces faits sont discutées et l'auteur compare le modèle d'arc au cuivre employé avec celui décrit par Nottingham. (Allemand.)

La colorimétrie et la spectrophotométrie comme méthodes d'analyse; KORTUM G. et GRAMBOW J. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 183-187). — Des mesures comparées faites au moyen du spectrophotomètre Zeiss, du « colorimètre » à lumière électrique de Lange, qui est en réalité un spectrophotomètre, et d'un colorimètre à immersion, montrent qu'avec les méthodes spectrophotométriques, le résultat des mesures dépend du degré d'homogénéité de la lumière employée et varie par suite quand la composition de la lumière change, ce qui arrive en particulier par des variations du voltage d'alimentation des lampes. Au contraire, les méthodes colorimétriques, basées sur la comparaison avec des solutions témoins faites avec la substance à doser, donnent des résultats indépendants de la pureté spectrale de la lumière.

Sur l'analyse colorimétrique; MAHR C. (*Angew. chem.*, 1940, 53, 257-258). — On associe avantageusement l'usage de la méthode de colorimétrie absolue de Thiel ou la mesure spectrophotométrique de l'absorption d'une lumière quasi-monochromatique,

Méthodes microscopiques d'identification des substances organiques (Extrait d'une publication parue comme Appendice au Journal du V. D. Ch. n° 36, 28 pages); KOFFLER L. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 167-168).

Microanalyse qualitative de substances organiques; SCHNEIDER F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1942, 30, 57-70). — Schéma de l'analyse systématique microchimique des substances organiques du point de vue qualitatif avec description exacte de la technique microchimique et des diverses réactions nécessaires pour séparer les groupes (aldéhydes, hydrates de carbone, acides, phénols, alcools, cétones, anhydrides, lactones, hydrocarbures, éthers, sels).

Contribution au dosage microvolumétrique de l'oxygène dans les substances organiques. I. Sur l'hydrogène et ses causes d'erreur connexes; LINDNER J. et EICKHOFF H. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1942, 30, 165-175). — Travail se rapportant à l'obtention et à la manipulation de H₂ dans la détermination volumétrique de l'eau (dosage de O suivant la méthode de Lindner-Ter Meulen). 1° Possibilité d'utiliser H₂ électrolytique à condition de chasser les traces d'oxygène et d'eau à l'aide de Pt activé; 2° Réglage du courant gazeux à

avec les méthodes chimiques comportant la formation d'un précipité contenant l'élément à doser, puis la mise en solution colorée par un réactif approprié, de façon que la courbe d'absorption lumineuse soit aplatie dans le domaine de longueurs d'onde utilisé. Ainsi, on précipite les sels de Reinecke de Hg, Cu ou Cd, on en forme les complexes avec la thiourée, qui se dissolvent en rouge dans les composés cétoniques, par exemple la méthyléthylcétone, et on détermine l'absorption de lumière filtrée de longueur d'onde 509 ou 530 μ .

Nouveaux résultats de l'analyse par fluorescence dans le domaine de la chimie et des sciences apparentées; HAETINGER M. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 181-183). — Complément aux deux monographies de l'auteur, d'après les travaux parus en 1937 et 1938.

Analyse quantitative des carbures paraffiniques gazeux par adsorption et désorption; LUTHER H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 31-35). — On condense l'ensemble du mélange gazeux à -183° C. On distille ensuite lentement en faisant passer les gaz dégagés sur O₂Al₂ à -120° (adsorption de C₂H₂, et d'une partie de C₂H₄), puis dans un tube vide à -183° (condensation du reste de C₂H₂ et de C₂H₄), puis sur charbon actif à -170° (adsorption de CH₄). L'hydrogène est aspiré par une pompe. On aspire ensuite CH₄, puis le mélange C₂H₂ + C₂H₄, enfin le mélange C₂H₂ + C₂H₄. Il n'y a ainsi que deux mélanges binaires. On les analyse par combustion explosive.

Analyse de mélanges de gaz par la méthode de désorption-conductibilité calorifique. II.; EDSE R. et HARTECK P. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 210-213). — Application de la méthode décrite précédemment (*Angew. Chem.*, 1939, 52, 32), par adsorption à température très basse (air liquide, N₂ liquide ou H₂ liquide) puis désorption fractionnée par réchauffement lent. On emploie comme adsorbant des silicagels qui donnent une séparation plus nette que les charbons adsorbants. On peut

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

l'aide d'une soupape et d'un régulateur de pression; ce dernier permet aussi le maintien normal de la pression gazeuse pendant les arrêts de travail.

Contribution à la détermination microgazométrique de l'azote dans les substances organiques; GYSEL H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1088-1095). — Modifications à la méthode de Pregl; emploi d'un four électrique; détails à lire dans le mémoire. (Allemand.)

Sur le dosage du soufre dans les composés organiques par hydrogénation; THEILACKER W. et SCHMID W. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 255-256). — L'auteur décrit une méthode dérivée de celle de Ter Meulen qui repose sur l'hydrogénation catalytique et le dosage de SH₂ par iodométrie. Les modifications portent sur les détails de l'appareillage d'hydrogénation et l'adaptation à des dosages semi-microchimiques.

Sur la détermination de l'indice d'acétyle; HURKA W. et LIEB H. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 258-264). — Principe: Saponification avec une solution aqueuse à 25 0/0 d'acide *p*-toluènesulfonique; absorption de CH₃COOH + SO₂ dans HONa 0,01 *n*, détermination de l'excès d'alcali avec ClH 0,01 *n* en présence d'un

réaliser une bonne séparation des mélanges éthane-propane, purifier le néon, par élimination de He, plus difficilement adsorbé. On a appliqué la méthode à des essais de séparation d'isotopes, sans observer aucune séparation de ceux du néon. Avec certains silicagels, on observe, pour les mélanges H₂-D₂, adsorbés à la température de l'air liquide, un « facteur de séparation » *S* initial de 30, diminuant ensuite jusqu'à 12.

($S = \frac{a/b}{a'/b'}$; *a* et *b* sont les quantités de deux gaz dans le mélange désorbé, *a'* et *b'* dans la partie restant adsorbée). Les essais de séparation d'isotopes de Cl, en opérant avec ClH, de C en opérant avec CH₄, ont donné des résultats négatifs, de même que des essais de séparation sur CH₃D et des mélanges CH₃-CH₃D.

Une nouvelle méthode de détermination de l'humidité dans les gaz; RORH F. (*Brennstoff Chem.*, 1941, 22, 77-78). — Modification, pour le cas où les gaz à analyser sont à une température supérieure à la température ordinaire, de la méthode précédemment décrite (*Brennstoff Chem.*, 1939, 20, 317-319.) et consistant essentiellement à décomposer du nitrate de magnésium par l'eau et à doser titrimétriquement l'ammoniac formé.

L'auteur a de plus vérifié que la présence d'anhydride carbonique dans les gaz n'entraînait pas une cause d'erreur.

Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau d'après Winkler, mais sans emploi d'iodure de potassium; SIEGERT Ch. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 235-236). — On ajoute à l'eau du chlorure manganeux et de la soude caustique. Le précipité contient, à côté d'hydroxyde manganeux, del'hydroxyde manganeux formé par O₂ dissous dans l'eau. On transforme les hydroxydes en carbonates au moyen de CO₂KH. On dissout dans SO₂H₂ après addition d'une quantité connue d'acide oxalique et on titre l'excès d'acide oxalique au moyen de MnO₂K. On obtient des résultats corrects avec des quantités de O₂ dissous très différentes.

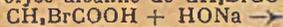
mélange de bleu de thymol + phénolphtaléine comme indicateur; addition d'un volume connu d'iode 0,01 *n* et titrage de la partie n'ayant pas réagi avec le sulfite au moyen de S₂O₃Na₂ 0,01 *n*. Dessin de l'appareil page 260 du mémoire.

Sur le dosage de l'oxygène actif dans les graisses et huiles autoxydées; SABALITSCHKA T. et MAAS G. (*Mikrochemie Mikrochimica Acta*, 1942, 30, 26-37). — Technique permettant de mesurer le degré de rancidité des huiles et des graisses et d'établir une comparaison avec celles de Lea (*Proc. Roy. Soc., London*, série B, 1931, 108, 175), de Tafel et Köchling (*Fette u. Seifen*, 1938, 45, 491, de H. et H. Schmalfluss (*Id.*, 1938, 45, 479) et de Wheeler (*Oil and Soap*, 1932, 9, 89).

Microdosage photométrique des acides gras; KRAINICK H. G. et MÜLLER F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1942, 30, 7-14). — Principe: formation de sels d'acides gras fortement colorés obtenus à partir des bases carbinoliques incolores de la fuchsone. Réactif: solution de rosaniline dans C₂H₅. Mise en évidence de la coloration rouge de la réaction du sel d'acide gras de la rosaniline: au moyen du photomètre de Pulfrich. La méthode se prête particulièrement bien à la détermination quantitative de très petites quantités d'acide gras en biologie.

Microdosage de l'acide monobrom-acétique; CRISTOL P. et BENEZECH C. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4]-24, 101-105). — **Principe:**

1° Hydrolyse alcaline de CH_3BrCOOH :



2° Libération de Br et dosage colorimétrique par la méthode de Denigès-Chelle (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1912, 52, 470). — Application au dosage de CH_3BrCOOH dans les moûts et les vins.

Nouvelle caractérisation sensible et dosage colorimétrique de faibles quantités d'acétone et d'acétaldéhyde; BERG R. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1942, 30, 137). — **Principe:** Les sels de benzénazonium donnent avec l'acétone et l'acétaldéhyde une intense coloration rouge qui est stable. **Réactif:** à 0,15 cm² aniline + 5 cm² ClH 2 n on ajoute, à 0°, 1 cm² de solution de Na_2O à 10 0/0.

Méthode colorimétrique pour le dosage des quinones, particulièrement de la méthyl-2 naphthoquinone-1.4, d'action semblable à la vitamine K. Réaction colorée de la méthyl-2 naphthoquinone-1.4; SCHULEK E. et ROZSA P. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 178-193). — 1° La p-henzoquinone, la méthyl-2-naphthoquinone-1.4 et la tocophérylquinone sont facilement réduites (prise d'essai: 2 à 80 mg) en solution alcoolique (1 à 2 cm³) par une solution chlorhydrique à 10 0/0 de Cl_2Sn (0,1 c à 1 c). Après réduction complète, le mélange est agité avec une quantité connue de CHCl_3 (20 c) puis additionné par petites fractions d'un excès de CO_2K , pour neutraliser ClH et précipiter les sels de Sn. On sépare, après déshydratation (SO_2Na , anhydride), la solution chloroformique de quinone réduite. Une fraction de cette solution

(10 cm) est versée dans un mélange d'alcool à 96° (50 cm) et d' SO_2H , à 10 0/0 (30 cm) et titré avec une solution de $(\text{SO}_3)_2\text{Ce}$ (n/20 ou n/250 suivant la quantité de quinone) en utilisant comme indicateur une goutte d'une solution chlorhydrique à 0,20 0/0 de p-éthoxychrysoïdine dans l'alcool à 96°. 2° Réaction spécifique de la méthyl-2-naphthoquinone-1.4: Si on fait bouillir le méthyl-2-naphthoquinone-1.4 avec un acide fort (PO_3H , à 85 0/0, ClH à 20-38 0/0, SO_2H , à 50 0/0), il apparaît une teinte rouge groseille. Le colorant floccule quand on dilue avec l'eau; il est insoluble dans CHCl_3 , mais soluble dans l'alcool, l'acétone et les mélanges CHCl_3 + alcool. 3° La teneur en méthyl-naphthoquinone du produit de condensation avec SO_2NaH peut servir à son évaluation. La solution aqueuse de la combinaison moléculaire est additionnée de OMg et agitée avec CHCl_3 ; on évapore ensuite une partie aliquote de la solution chloroformique; le résidu d'évaporation est repris par une quantité mesurée d'alcool et soumis aux manipulations décrites plus haut.

Les caractères chimiques et microchimiques du Siléan; DENIGES G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1942, 80, 49-55). — Le siléan ou camphamide est une combinaison très soluble dans l'eau (180 0/0) d'acide camphosulfonique et de p-amino-benzène sulfamide. 1° **Réaction microchimique:** longues aiguilles jaunes si l'on délaie quelques fractions de milligr de siléan avec une goutte d'une solution saturée d'acide picrique; 2° **Réaction colorée:** une goutte d'une solution de BrONa ajoutée à quelques fragments de siléan les dissout en prenant une coloration rouge sang ou rouge orangé.

Recherche des barbituriques et des sulfamides; BEEK G. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 206-212). —

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

(vitamine E), V. **Le dosage du tocophérol dans le beurre;** EMMERIE A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, 60, 104-105). — Le tocophérol est dosé dans le beurre après saponification de celui-ci par HOK dans CH_3OH absolu à 75°. Après extraction par l'éther, celui-ci est évaporé, le résidu est dissous dans 5 cm³ de C_2H_6 et filtré sur une colonne de terre Floridine XS. La colonne est lavée avec 25 cm³ de C_2H_6 , et le filtrat est évaporé dans le vide. Pour le dosage colorimétrique, le volume doit être réduit à 5 cm³.

(Anglais).

Estimation du pregnandiol dans l'urine de animaux de laboratoire; KNOPPERS A. T. (*Proc. Amst.*, 1940, 43, 1127-1132). — Parmi les méthodes déjà existantes de détermination du pregnandiol 3-20, on a mis au point une modification de la méthode de Venning et Browne (*Endocrinology*, 1937, 21, 711) par adjonction d'une purification préalable de l'extrait à l'alcool butylique avec la norite. Par cette méthode, on a montré que ni les Lapines ni les Chiennes fécondées n'excrètent de quantités appréciables de pregnandiol dans les conditions expérimentales appliquées.

Microméthode physique pour l'analyse des mélanges de médicaments; KOFLER L. et BRANDSTÄTTER M. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 321-343). — Méthode d'identification des médicaments organiques qui fondent sans décomposition. Le mélange est chauffé un peu au-dessus de la température eutectique déterminée préalablement au moyen du microscope chauffant. Le mélange eutectique fondu est éliminé par

Précipitations microcristallines avec le nitrate d'yttrium et les complexes de Co: sels de Co-III-aquo-pentammine, sel de Co-III-chloronitrotétrammine et sel de Co-III-diaquotétrammine.

Nouvelle réaction colorée de l'antipyrine; PESEZ M. (*Ann. Chim. anal.*, 1942 [4], 24, 11-12). — En présence d'antipyrine, la diméthylaminoparabenzaldéhyde en solution alcoolique, additionnée de SO_2H , donne une coloration rouge intense. Le pyramidon ne donne pas cette réaction, d'où la possibilité de déceler la présence d'antipyrine dans le pyramidon.

Analyse des mélanges cocaïne-novocaine-stovaine; FLORENTIN D., HÉROS M. et HÉROS R. (*Ann. Chim. anal.*, 1942 [4], 24, 31-37). — Description d'un appareil permettant l'obtention de spectres d'absorption dans l'U.V.; les auteurs ont utilisé cet appareil pour caractériser les 3 alcaloïdes; ils décrivent les méthodes permettant de les doser dans un mélange et donnent leur spectre d'absorption détaillés entre 3100 Å et 2200 Å.

Nouvelle réaction microchimique spécifique et très sensible de la caféine; MARTINI A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 170-172). — Une goutte de solution de caféine est déposée sur une lame de verre, puis additionnée d'une très petite goutte d'une solution de 1K à 5 0/0 et de Cl_2Bi à 1 0/0; un précipité orangé se sépare immédiatement. En chauffant le mélange, on provoque la solubilisation du précipité; il se sépare par refroidissement des prismes de couleur orangée, anisotropes et présentant du pléochroïsme. **Limite de perceptibilité:** 0 γ 4. Le réactif ne donne pas de précipité avec la théobromine, la théophylline, la morphine, la strychnine et autres alcaloïdes.

Méthode néphélométrique de caractérisation de protéïdes du sérum dans la portion coagulée par la chaleur; WUNDERLY C. (*Kolloid Z.*, 1940, 93, 318-323). — La méthode employée pour la coagulation de protéïdes par la chaleur est celle de Weltmann. La méthode néphélométrique décrite qui repose sur celle de Weltmann permet de révéler les très petites variations de structure colloïdale du sérum. Étude quantitative de l'influence de ClNa et de tampons sur la coagulation du sérum par cette méthode pour les concentrations en ClNa voisines de celles du sérum physiologique.

Détermination du sang par la benzidine en présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer; GLEMSER O. (*Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 1939, 72, 1613-1614). — On sait que Hb exerce une action de peroxydase qui permet de caractériser le sang dans l'urine, les fèces, ainsi que dans les expertises médico-légales, lorsqu'il n'y a que des traces de sang. L'auteur a étudié systématiquement la réaction à la benzidine en présence de différents oxydes de fer: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 .

La réaction de Millon pour l'urine; l'influence sur celle-ci de l'addition de tyrosine; FELIX K. et DI MARCO I. (*Kolloid Z.*, 1939, 89, 293-297). — Étude de la réaction de Millon sur des urines d'Hommes et de Lapins. Son intensité augmente lorsqu'on ajoute de la tyrosine et davantage pour la d.l-tyrosine que pour la l.

Dosage colorimétrique du tocophérol

absorption sur du papier à filtrer et le composé restant est identifié par son micropoint de fusion et divers caractères physiques tels que le point de fusion du mélange eutectique avec certaines substances, l'indice de réfraction et l'aspect microscopique des cristaux. Le constituant restant, après absorption de l'eutectique, dépend de la composition du mélange. Pour isoler de la même façon l'autre constituant, il faut passer sur l'autre branche du diagramme de fusion, de l'autre côté du point eutectique. On y parvient en modifiant les proportions des constituants par dissolution fractionnée, par sublimation ou par adsorption chromatographique. La méthode est plus compliquée lorsque le nombre des constituants du mélange à analyser est de 3 ou plus, ou lorsque les constituants forment entre eux une combinaison moléculaire. En général, le mode opératoire est facile à apprendre et la méthode économique. Un tableau donne les caractères d'identification d'une centaine de substances.

Sur la méthode de dosage de la morphine de Winterfeld; MANNICH C. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 388-390). — La méthode décrite par Winterfeld et ses collaborateurs (*Ibid.*, 1937, 275, 446-455) donne des résultats inférieurs à ceux obtenus au moyen de celle de M. (*Ibid.*, 1935, 273, 97). Cela n'est pas dû à ce que la morphine recueillie selon W. est plus pure que l'autre; les proportions d'impuretés méthoxylées sont voisines dans les deux cas. La précipitation de la morphine par la méthode de W. est incomplète parce que la quantité de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ employée est insuffisante pour que le milieu soit au $p_{\text{H}9}$.

AVIS

P

334/42

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

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

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