

**BULLETIN**

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

DOCUMENTATION**(SOMMAIRE page 2)**

**Secrétaire général
de la Société :****R. DELABY,**Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e)**Rédacteur en chef
du Bulletin :****G. CHAMPETIER,**Institut de Chimie
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e)**Rédacteur en chef adjoint : G. KRAVZOFF****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 (5^e)

MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE****120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)**

R É D A C T E U R S

MM. G. Antoine. Bassière. E. Baumgardt. A. Blanc. M ^{me} L. Blanquet. MM. P. Bonneman. Bouchard. P.L. Brunninghaus. Carpéni. P. Carré. M. Catoire. E. Cattelain. Chabrier. Coupechoux. J. E. Courtois. E. Darmois.	MM. Dobme. Dupuy. F. Egami. Elsasser. Fouretier. Friedlander. Mlles Garry. Grandperrin. MM. H. Griffon. P. Grivet. Gross. A. Guillaumin. M. Haïssinsky. P. Henry. Igolén. Janot.	MM. R. Jouve. F. Kayser. M. Kerny. Langlois. G. Laplace. H. Lefebvre. A. Lefrançois. S. Legrand. G. Malfitano. Mlles M. Marquis. Y. Ménager. M. Montagne MM. P. Meunier. A. Morette. I. Psychès. P. Préceptis.	Mlle Régnier. MM. P. Reiss. R. Ricart. Roche. M ^{me} P. Rumpt MM. S. Sabetay. L. Sauve. J. Sivadjian. M. Schwob. J. Terrien. R. Trubaut. E. Vassy. G. Viel. H. Wahl. T. Watanabé. K. Yamasaki.
--	---	---	--

SOMMAIRE

	PAGES		PAGES
CHIMIE PHYSIQUE		CHIMIE ORGANIQUE (Suite):	
Structure des atomes. Radioactivité	C. P. 37	Glucides	192
Propriétés des atomes. Poids atomiques	C. P. 59	Polypeptides et protéides	199
Structure et propriétés des molécules	C. P. 61	Divers	199
Constantes physiques des corps.	C. P. 74	CHIMIE BIOLOGIQUE	
Physique cristalline	C. P. 75	Chimie physique biologique	202
Cinétique et équilibres chimiques. Thermo- chimie	C. P. 84	Biologie générale	205
Photochimie. Photographie	C. P. 105	Principes immédiats	207
Solutions. Mélanges liquides	C. P. 109	Diastases, fermentations	215
Electrochimie	C. P. 115	Résultats analytiques	221
Métaux. Alliages. Solutions solides	C. P. 123	Pharmacodynamie. Toxicologie	230
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes	C. P. 128	Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique	239
CHIMIE MINÉRALE	121	CHIMIE ANALYTIQUE	
CHIMIE ORGANIQUE		Chimie analytique minérale	241
Généralités. Radicaux libres	129	Chimie analytique organique	244
Combinaisons organométalliques	131	Chimie analytique biologique	244
Composés acycliques	133	APPAREILS	249
Composés aromatiques	142		
Composés à noyaux condensés	157		
Composés alicycliques	163		
Composés hétérocycliques	174		

AAYAKIVI (B.)... C.P.125
 ABELSON (P.)... C.P.43
 ABBOLITO (E.)... 128
 ABDULHALDEN (E.)... 212
 ABLOV (A.)... 126
 ABRAMSON (M. P.)... C.P.91
 ACREE (S.-F.)... 175
 ADADUROV (J.-E.)... C.P.93, C.P.131
 ADAM (D.-J.) MC C.P.125, C.P.127
 ADLER (E.)... 219
 ADAMS (J.-R.)... 165
 ADAMS (R.)... 150
 ADAMS (R.)... 150, 151
 ADDARI (F.)... 223
 ADDIS (H.)... 225
 ADKINS (E.)... 180
 ADLER (E.) 216, C.P.84
 ADLER (F.)... C.P.45
 ADLERSBERG (D.)... 224
 AEBERSOLD (P.-C.)... C.P.30, C.P.41
 AGAZZOTTI (A.)... 223, C.P.124
 AGRIN (G.)... 224
 AGLIARDI (N.)... 124
 AIELLO (T.)... 181, 160
 ARIYAMA (H.)... C.P.95
 AIZAWA (K.)... 218
 ALBERT (A.)... 153
 ALDENSHLEY (J.-B.)... 230
 ALEXANDER (W. O.)... C.P.124
 ALICHANIAN (A.-I.)... C.P.53
 ALLARD (J.)... C.P.78
 ALLCHIN (J.-P.) 128, C.P.77
 ALLEN (J.-S.)... C.P.48
 ALLEN (VAN J.-A.)... C.P.40, C.P.47
 ALLEN (W.-D.)... C.P.40
 ALLIGER (G.)... 152
 ALLISON (S.-K.)... C.P.48, C.P.61
 ALMQUIST (H.-J.) 213
 ALTENBURGER (E.)... 227
 ALTSCHUL (A.-M.) 212
 ALVAREZ (L.-W.)... C.P.48, C.P.58, C.P.80
 ALVING (A.-S.)... 245
 AMALDI (E.)... C.P.56, C.P.57
 AMAT (A.)... C.P.131
 AMATI (A.)... 217
 AMES (Y.-B.)... 231
 ANDERSON (H.-L.)... C.P.43, C.P.44
 ANDERSON (P.-A.) 250
 ANDERSON (M.)... 222
 ANDRESS (K.-R.)... 125
 ANDRIEUX (J.-L.) 127
 ANDRIEUX (M.)... 240
 ANGER (V.)... 171
 ANGENIS (E. DE) 215
 ANTROBUS (H.)... 249
 AOKI (H.)... C.P.40
 APPEL (E.)... C.P.86
 APITZ (K.)... 207
 ARCHER (S.)... 144
 ARCUS (C.-L.)... 130
 ARDENIGHT (A.-O.) 248
 ARIYAMA (N.)... 102
 ARMENZONI (F.)... 206
 ARNDT (F.)... 129
 ARNOLD (R.-T.)... 157, 158
 ARNOT (F.-L.)... C.P.62
 ARREGONINI (E.)... C.P.63
 ASADA (T.)... C.P.60
 ASCHERHOFF (V.)... 227
 ASHFORD (T.-A.)... C.P.72
 ASHWORTH (M.-R.-F.)... 184
 ASINGER (F.)... 144
 ASMUSSEN (R.-W.) 122
 ASZLEY (F.-N.)... 242
 ASTON (F.-W.)... C.P.60
 ATEN (A.-H.-W.)... C.P.43
 ATKIN (L.)... 216
 ATKINSON (R.-G.) 136
 AUBRY (M.)... C.P.114
 AUDEHRT (L.-F.)... C.P.97
 AUGER (V.)... 127
 AXE (W.-N.)... 185
 AXEBROD (J.)... C.P.101
 AXELROD (A.-E.)... C.P.61
 AYLING (E.-E.)... 244

AYNARD (R.)... C.P.93
 BACH (N.)... C.P.122, C.P.132
 BACHELET (M.)... C.P.58
 BACHER (R.-F.)... C.P.39, C.P.40
 BACHER (W.)... C.P.73
 BACHMAN (C.)... 213
 BACKER (H.-J.)... 107, 168
 BACQ (Z.-M.)... 232
 BADGER (G.-M.)... 160
 BAEH (E.)... 187
 BAGNALL (H.-H.)... 248
 BAILAR (J.-C.)... 126
 BAILEY (K.-C.)... C.P.63, C.P.08
 BAIN (E.-L. MC.)... C.P.117, C.P.130
 BALIC (V.)... 160
 BAKER (B.-R.)... 150, 151
 BACKER (H.-J.)... 140
 BAKER (J.-W.)... C.P.66
 BAKER (W.-O.)... C.P.86
 BAKER (W.)... 147
 BAKKER (C.-J.)... C.P.43
 BALABOUHA - POZOVA (W.-S.)... 211
 BALDINGER (L.-H.)... 135
 BALDINGER (E.)... C.P.48
 BALLEZO (H.)... 250
 BALTHIS (J.-H. Jr.)... C.P.68
 BALLY (E.-C.-C.)... C.P.107
 BAMANN (E.)... C.P.97
 BAMBACH (K.)... 248
 BAMFORD (C.-H.)... C.P.106
 BANCHETTI (A.)... C.P.113
 BANERJEE (B.-C.) 178
 BANES (T.-E.)... C.P.56
 BANTLE (W.)... C.P.73
 BARKANOV (M.-K.) C.P.129
 BARGER (G.)... 181
 BARKAS (W.)... C.P.54
 BARKAS (W.-H.)... C.P.46, C.P.48
 BARKER (B.-T.-P.)... 230
 BARKER (E.-F.)... C.P.71
 BARKERS (E.-F.)... C.P.70
 BARLOW (O.-W.)... 236
 BARNES (S.-W.)... C.P.50
 BARNETT (A.)... C.P.58
 BARON (I.-M. LE) C.P.118
 BARONI (A.)... 127
 BARRE (J. LA.)... 227
 BARRER (R.-M.)... C.P.91
 BARRET (H.-M.)... 231
 BARROW (F.)... 138, 154
 BARROW (R.-F.)... C.P.93
 BARSHALL (H.-H.)... C.P.42, C.P.55
 BARTELL (F.-E.)... C.P.131
 BARTH (T.-F.-W.)... C.P.79
 BARTLEY (J.-H.)... C.P.38
 BARTLETT (R.-G.) 191
 BARTOLI (M.-A.)... 216
 BARTON (C.-A.)... C.P.43
 BARTORELLI (C.) 203
 BASS (A.-D.)... 236
 BASTIEN (P.)... C.P.127
 BASU (U.-P.)... 145, 240
 BATES (G.-H.)... 230
 BATES (R.-G.)... C.P.118
 BAUM (A.-A.)... 134
 BAUMANN (E.-J.) 221
 BAUMBERGER (P.)... 129
 BAUMGARTEN (P.)... 123, 183
 BAWN (C.-E.-H.)... C.P.94
 BAXTER (Y.-H.)... 237
 BAYER (E.)... 152
 BAYLEY (D.-S.)... C.P.38, C.P.47
 BEACH (E.-F.)... 211
 BEACH (Y.-Y.)... C.P.64
 BEAMS (J.-W.)... C.P.50, C.P.60
 BEAU (D.-S. LE) C.P.130
 BEAUVESNE (Mlle L.)... 215
 BECK (G.)... C.P.46
 BECKER (R.)... C.P.123
 BECKER (R.-A.)... C.P.47
 BECKE (O.)... C.P.83
 BEER (E.-J. DE) 237
 BEER (W.-J.)... 249
 BEESTON (A.-W.) 225
 BEHAGHEL (O.)... 148
 BELL (G.-H.)... 227
 BELL (R.-R.)... C.P.58
 BELL (R.-P.)... C.P.87, C.P.96, C.P.98

BENDIX (H.)... 165
 BENFORD (G.-A.) 130
 BENKERS (M.-C.-F.)... C.P.75
 BENNETT (E.-D.)... C.P.130
 BENNETT (G.-M.) 150
 BENRATH (A.)... 126
 BENSON (L.-J.)... C.P.128
 BENYON (A.-F.)... C.P.75, C.P.128
 BERAUD (P.)... 215
 BERESTETZKY (V.)... C.P.53
 BERETTA (A.)... 238
 BERG (C.-P.-C.)... 225
 BERG (W.-F.)... C.P.108
 BERGER (G.)... 153, 231
 BERGER (H.)... 142
 BERGMANN... 245
 BERGMANN (E.)... 159, 160
 BERGSTROM... 238
 BERGSTRASS (H.-N.)... 240
 BERGSTERMANN... 238
 BERGSTERMANN (H.)... 184
 BERGSTRÖM (S.)... 172
 BERL (E.)... C.P.120
 BERLIN (T.)... 159
 BERLINGOZZI (S.) 199
 BERNE (R.)... 136
 BERNHART (F.-W.)... 202
 BERNHEIM (F.)... 205
 BERNHEIM (M.-L.-C.)... 205
 BERNSTEIN (L.-A.) 154
 BERNSTEIN (S.-S.) 211
 BERRY (A.-J.)... 241
 BERRY (P.-A.)... 168
 BETHE (H.-A.)... C.P.38
 BETTI (M.)... 231
 BEUTLER (H.)... C.P.101
 BEYER (H.-G.)... C.P.41
 BEYER (K.)... 249
 BEYER (K.-H.)... 236
 BEZASSONOFF (N.) C.P.118
 BHAGWAT (W.-J.) C.P.116
 BADDELEY (G.)... C.P.62
 BHATIA (V.-S.)... C.P.121
 BHATTAGAR (S.-S.)... C.P.67, C.P.129
 BIETER (R.-W.)... 232
 BIGOS (B.-S.)... C.P.77
 BIJLSMA (U.-G.)... 232
 BILZ (W.)... C.P.105
 BINKLEY (S.-B.) 158
 BIQUARD (D.)... 167
 BIRD (H.-R.)... 226
 BIRD (L.-H.)... C.P.114
 BISHOP (W.-S.)... C.P.77
 BISTRICANU (I.) 213
 BIERGE (T.)... C.P.42
 BLACK (F.-Z.)... C.P.100
 BLACHNITZKY (E.)... 141
 BLACK (R.-J.)... 209
 BLACKETT (F.-S.)... C.P.58
 BLACKIE (A.)... 250
 BLACK (H.-C.)... C.P.102
 BLANCHAIN (C.-P.) 247
 BLARICOM (L. VAN) ... C.P.66
 BLAYDEN (H.-E.)... C.P.75
 BLEWETT (J.-P.)... C.P.70
 BLICK (E.-F.)... 158
 BLOCH (F.)... C.P.41
 BLOCH (K.)... 123
 BLOCH (L.-P.)... 197
 BLOOR (R.-J.)... 209
 BLOUMENTAL (F.)... C.P.88
 BUZAOG (A. VAN) C.P.131
 BOBRANSKI (B.)... 250
 BOBROUX (E.)... 166
 BOBROUX (D.)... 134
 BOER (J.-H. DE) ... C.P.120, C.P.126
 BOGZAARDT (A.-G.-J.)... 207
 BOGAR (R.)... 198
 BOHN (H.)... C.P.123
 BOHME (H.)... 135, 177
 BOHN (J.-L.)... C.P.59
 BOHR (N.)... C.P.37, C.P.42, C.P.52
 BOISSON (R.)... 139
 BOIVIN (A.)... 229
 BOK (L.-D.-C.)... C.P.93
 BOLCATO (V.)... 217
 BOLIN (D.-W.)... 249
 BOLLING (D.)... 209
 BOLLMAN (J.-L.) 224
 BOMBELLI (A.-A.) C.P.115

BOMMER (H.)... C.P.81, C.P.126
 BONET - MAURY (P.)... 205
 BONJEAN (P.)... 241
 BONNER (L.-G.)... C.P.71, C.P.73
 BONNER (T.-W.)... C.P.60
 BOOGHS (H.)... C.P.76
 BOOTH (E.-D.)... C.P.44
 BOOTH (E.-T.)... C.P.44, C.P.52
 BOOTH (H.-S.)... 122
 BOOTHBY (O.-L.)... C.P.75
 BORDNER (C.-A.) 147
 BORI (D.-V.)... 218
 BORIANI (A.)... 234
 BORK (A.-C.)... C.P.97
 BORLAND (J.-B.) 145
 BOROOK (H.)... 221
 BORST (L.-P.)... C.P.58
 BOSE (P.)... 177
 BOSE (P.-F.)... 177
 BOSE (P.-K.)... 214
 BOTAZZI (F.)... 239
 BOTSCH (H.-G.)... 244
 BOUGAULT (J.)... 155
 BOULLOUX (G.)... 243
 BOURDILLON (J.) 250
 BOUTARIC (A.)... C.P.98
 BOVET (D.)... 235
 BOWDEN (F.-P.)... C.P.126
 BOYD (E.)... C.P.128
 BOZARTH (A.-R.) 122
 BOZICENTIC (K.)... 188
 BRADSHAW (C.-K.) 162
 BRAGER (A.)... C.P.82
 BRAIN (F.-H.)... 133
 BRAMLEY (A.)... C.P.59, C.P.60
 BRAND (K.)... 144
 BRANDIMARTE (E.)... C.P.93
 BRASCHOS (A.)... 122
 BRATTON (A.-C.) 242
 BRAUER (G.)... C.P.87
 BRÄUNSTEIN (A.) 221
 BRÄNDER (H.) 217
 BREMOND (E.)... 247
 BRENET (J.)... C.P.53
 BRENNER (M.-W.) 244
 BRETSCHER (E.)... C.P.42
 BREWER (A.-K.)... C.P.59, C.P.60
 BREWER (C.-R.)... 216
 BREWER (G.)... 233
 BRIEN (S.-J. O')... C.P.110
 BRIGHT (W.-C.)... C.P.43
 BRIOL (P.)... 198
 BRINER (E.)... 123
 BRISTOL (K.-E.)... C.P.131
 BROBECK (W.-M.)... C.P.58
 BRODSKY (A.-E.)... C.P.60
 BROITMAN (J.)... 248
 BRÖNSTED (J.-N.) C.P.115
 BROOKMANN (E.-F.)... C.P.90
 BROSTRÖM (K.-J.) C.P.42
 BROCKERE (L.)... C.P.130
 BROUWER (S. DE) C.P.118
 BROWN (A.-B.)... 230
 BROWN (H.)... C.P.128
 BROWN (H.-C.)... 130
 BROWN (O.-W.)... 144, 145
 BROWN (R.-H.)... C.P.127
 BROWN (W.-G.)... C.P.60, C.P.88, C.P.99
 BRUCHHAUSON (F.-V.)... 175
 BRÜCKNER (H.)... 167
 BRÜLL (J.)... 215, 227, C.P.121
 BRUN (G.-C.)... 233
 BRUNS (W.)... 123
 BRUSINCO (L.)... 225, 246
 BRVANT (W.-M.-D.)... C.P.81
 BSCMNER (J.-B.) 221
 BUCHNER (E.)... 155
 BUCHWALD (C.-E.) C.P.129
 BUCK (J.-H.)... C.P.58
 BUEHL (R.-C.)... C.P.77
 BUGHANAN (B.-F.) 192
 BULLOWA (Y.-G.-M.)... 231
 BUNDSCHUCH (R.-E.)... 228
 BUNN (C.-W.)... C.P.81
 BURAWAY (A.)... C.P.74
 BURCHAM (W.-E.) C.P.47
 BURG (A. VAN DEN) ... 204

BURGONNE (J.-H.) C.P.92
 BURK (R.-E.)... C.P.62
 BURKE (J.-C.)... 228
 BURKHARDT (G.-N.)... 230
 BURNETT (R.)... C.P.98
 BURNHAM (H.-D.) C.P.64
 BURR (G.-O.)... 139
 BURSCHKES (K.) 165
 BURSTEIN (P.)... C.P.99
 BURSTEIN (R.)... C.P.130
 BURTON (H.)... 164
 BURTON (M.)... C.P.62
 BUSWELL (A.-M.)... C.P.71, C.P.74
 BUTENANT (A.) 171
 BUTE (W.)... 231
 BUTLER (A.-W.) 199
 BUTLER (J.-A.-V.) C.P.116
 BUTLER (J.-M.) 213
 CABANNES (J.)... 129
 CABBERA (B.)... C.P.67
 CACCIAPUOTI (B.-N.)... C.P.112
 CACIOPPO (F.)... 207
 CADLE (R.-D.)... C.P.112
 CADWELL (C.)... C.P.60
 CAGLIOTI (V.)... C.P.65
 CAHEN (R.)... 206, 238
 CAHILL (W.-M.)... 199, 200
 CALABRO (Q.)... 206
 CALCINAI (M.)... 247
 CALCOTT (W.-S.) 142
 CALLA (A.-G. MC) 230
 CALLOW (A.-E.)... C.P.106
 CALAS (R.)... 164
 CALDWAY (P.-K.) 135
 CALDWELL (C.-G.) 197
 CAMBI (L.)... 126
 CAMERON (A.)... C.P.67
 CAMPBELL (H.-A.) 191
 CAMPBELL (W.-E.) C.P.127
 CANALS (E.)... 247
 CANNATA (A.)... 207
 CANNERI (G.)... C.P.97
 CAPOTUMMINO (G.)... 214
 CAPPELLETTO (A.) 207
 CAPRARI (V.)... 217
 CAPRON (P.-C.)... C.P.53
 CAPUANO (S.)... 182
 CARACCI (R.)... 160
 CARPANI (G.-E.) 191
 CARPENTER (B.)... C.P.58
 CARR (H.-E.)... C.P.60
 CARR (C.-J.)... 223, 231
 CARR (W.)... C.P.113
 CARRYER (H.-M.) 236
 CARTER (H.-E.)... 141
 CARTER (M.-G.)... 140
 CATHY (J.-F. MC) ... 225, 229
 CASPARO (V.)... 204
 CASPERSON (T.) 230
 CASS (W.-E.)... 181
 CASSIDY (H.-G.)... 250
 CASTIGLIONI (A.) 242
 CASTELAIN (E.)... 155
 CAUDOUIS (Mlle Y.)... C.P.52
 CAUGUILL (G.)... 168
 CAVALLI (F.)... 239
 CAYREX (L.)... 240
 CAYROL (P.)... 204
 CELSI (S.-A.)... 249
 CERA (B.)... 218
 CERIOTTI (A.)... 248
 CENTOLA (G.)... 197
 CHERKOVNIKOV (E.) 180
 CHERUBIN (R.)... 235
 CHAIRIER (P.)... 155
 CHAIKOFF (J.-L.) 223, 224
 CHAKRAVARTI (M.)... 232
 CHAKRAVARTI (D.)... 178
 CHALLENGER (F.) 229
 CHALMERS (J.-G.) 238
 CHANG (T.-S.)... C.P.84, C.P.130
 CHAPLIN (H.-O.) 155
 CHAROFF (E.)... 223, 224
 CHARLES (Z.)... 175
 CHARLEY (V.-L.-S.)... 239
 CHARLIER (R.)... 238
 CHARLOT (G.)... 241
 CHARON (L.)... 232
 CHARRIER (G.)... 181
 CHATALOV (A.)... C.P.125
 CHATELET (M.)... C.P.91
 CHATT (J.)... 132

CHAUDRON (G.)... C.P.124
 CHÉDIN (Y.)... C.P.72
 CHEPTER (H.)... 242
 CHEN (K.-K.)... 237
 CHÉNE (M.)... 127
 CHENEY (R.-H.)... 234
 CHEYMOY (Y.)... 234
 CRICK (H.)... 239
 CHLOPIN (W.-G.)... C.P.45
 CHLOPEK (L.)... 249
 CHOONG SHIN PAW... 152
 CHOPPIN (A.-R.)... C.P.85, C.P.118
 CHORINE (V.)... 223
 CHOUDRY (A.)... 145
 CHOVIN (P.)... 178
 CHOWDHURY (D.-K.)... 219
 CHRISTEN (A.)... C.P.111
 CHRISTIAN (A.-F.) 171
 CHRISTIAN (C.-C.) 153
 192, 194, 195
 CHUANG (C.-K.)... 103, 170
 CHWALA (A.)... 149
 CIANCHI (V.)... 217
 CIOPPI (P.-I.)... C.P.75
 CIRILLI (V.)... 125
 CLARK (G.-L.)... C.P.83
 CLARKE (M.-F.)... 230
 CLARKE (B.-L.)... C.P.120
 CLARKE (H.-T.)... 137
 CLAUSEN (W.-F.)... C.P.70, C.P.72
 CLEAVES (A.-P.)... C.P.71
 CLEAVES (H.-E.)... 126
 CLEARY (R.-V.)... 231
 CLELLAND (E.-W. MC) ... 191
 CLEMO (G.-R.)... 130, 135
 CLEVELAND (P.-F.)... C.P.72, C.P.73
 CLIMENCO (D.-R.) 233
 CLOETENS (I.-R.)... 219
 CLOETENS (R.)... 218
 CLOUSIS (K.)... C.P.98
 CLYNE (R.-W.)... C.P.125
 COCORA (D.)... 160
 COHEN (L.)... 180
 COHEN (V.-W.)... C.P.40, 41
 COHN (D.-J.)... 206
 COHN (W.-E.)... 222
 COLLET (H.)... 247
 COLLINS (C.-J.)... 158
 COLLINS (G.-B.)... C.P.49, C.P.50
 COLLUM (E.-V. MC) 246
 COLM (E.-M. MC) 201
 COLOMBINI (N.)... 222
 COLONNA (M.)... 145
 COLUMBIC (C.)... 147
 CONNOR (S.-F. O') 135
 CONYERS (L.-C.)... C.P.113
 COOLIDGE (Th.-B.) 250
 COOK (J.-W.)... 160
 COOK (L.-G.)... C.P.42
 COOK (M.)... C.P.125
 COOKE (R.-G.)... 158, 165
 COOKE (G.-W.)... 150
 COORSEY (D.)... C.P.58
 COOMES (E.-A.)... C.P.123
 COON (J.-M.)... 228
 COOP (I.-E.)... C.P.65
 COOPER (E.-A.)... 229
 COOPER (G.-R.)... C.P.118, C.P.121
 COPLEY (M.-J.)... C.P.119
 COPPENS (A.)... 214
 CORBET (R.-E.)... 212
 CORCORAN (A.-C.) 245
 CORK (J.-M.)... C.P.50, C.P.51
 CORKLE (M.-R. MC) 139
 CORMACK (R.-G.) 230
 CORMICK (H. MC) C.P.112
 CORNOG (R.)... C.P.46, C.P.60
 CORNUBERT (R.) 166
 CORQUODALE (D.-W. MC) ... 158
 CORRUCINI (R.-Y.)... C.P.103
 CORRUCINI (R.-J.)... C.P.101
 CORSE (J.)... 162
 CORSON (E.-B.)... 165
 CORSON (D.)... C.P.58
 COTTLE (D.-L.)... 147
 COUCH (J.-F.)... 136
 COULSON (C.-A.)... C.P.62
 COURETOS (J.)... 218, 241
 COURTOT (C.)... 161
 COVELLO (M.)... 217, 247

HALZER (H.-L.)... 109
 HALPERN (Y.)... C.P.53
 HALPERN (J.)... C.P.47
 HALPERN (O.)... C.P.40, C.P.41
 HAM (R.-J.)... C.P.126
 HAM (W.-R.)... C.P.126
 HAMAHER (H.-C.)... C.P.120, C.P.130
 HAMARSTEN (E.)... 224
 HAMERMESH (M.)... C.P.40
 HAMILTON (C.-S.)... 132
 HAMMETT (L.-P.)... C.P.80, C.P.96
 HAMMICK (D.)... 183
 HAMMICK (D.-L.)... 18, 184
 HANEF (M.)... 208
 HANKE (M.-E.)... 249
 HANN (R.-M.)... 191, 192, C.P.68
 HANSEN (L.)... 247
 HANUS (F.)... 149
 HANZLIK (P.-J.)... 237
 HARBARD (E.)... C.P.87
 HARING (H.-E.)... C.P.128
 HARRINGTON (C.-R.)... 190
 HARRIS (W.-D.)... C.P.58, C.P.128
 HARRIS (H.)... C.P.111
 HARNED (H.-S.)... C.P.115, C.P.116, C.P.117
 HARPER (S.-E.)... 170
 HARRIMAN (B.-R.)... 135
 HARRIS (E.-J.)... C.P.86
 HARRIS (W.-T.)... C.P.56
 HARRIS (R.-C.)... 246
 HARRIS (S.-A.)... 183
 HARRIS (W.-T.)... C.P.53
 HART (E.-B.)... 225, 226
 HART (J.-P.)... 192
 HART (L.-E.)... 191
 HART (W.-F.)... 190
 HARTECK (P.)... C.P.54
 HARTSUCH (P.-J.)... 139
 HARVEY (E.-N.)... C.P.95
 HARVEY (G.-G.)... C.P.80
 HASAMA BUN-ICHI... 238
 HASKINS (C.-P.)... C.P.58, C.P.129
 HASKINS (W.-T.)... 140
 HASSELSSTROM (T.)... 169
 HASSID (W.-Z.)... 106
 HASTINGS (A.-B.)... 208
 HASTINGS (Y.-L.)... C.P.59
 HASKELBERG (L.)... 159
 HASLEWOOD (G.-A.-D.)... 172
 HASTINGS (A.-B.)... 222
 HAUGHTON (J.-L.)... C.P.124
 HAURY (V.-G.)... 238
 HAUSER (E.-A.)... C.P.130
 HAUSS (W.-H.)... 232
 HAUSTEIN (H.-B.)... C.P.43
 HAVAS (P.)... C.P.46
 HAWKES (J.-A.)... C.P.86
 HAWORTH (F.-E.)... C.P.84, C.P.124
 HAXBY (R.-O.)... C.P.48
 HAZARD (R.)... 234
 HAZLET (S.-E.)... 152
 HEARNE (J.-F.)... 213
 HEARTZ (P.-M.)... C.P.68
 HEIDELBERGER (M.)... 207
 HEIDT (L.-J.)... C.P.90, C.P.107
 HELBRON (I.-M.)... 212
 HELMBACH (S.)... 180, 187
 HEINEN (F.)... 178, 179
 HEINEMTH (E.)... 121
 HEINRICH (H.)... 194, C.P.128
 HEISIG (G.-B.)... C.P.57
 HEITZ (P.)... 246
 HELMHOLTZ (L.)... C.P.63
 HELMS (A.)... C.P.79
 HEMMENDINGER (A.)... C.P.51
 HEMPTINNE (M.)... C.P.53
 HENDERSON (Y.-E.)... 236
 HENDERSON (M.-C.)... C.P.46
 HENDERSON (W.-J.)... C.P.46, C.P.49, C.P.58
 HENDRICKS (S.-B.)... C.P.81
 HENNELLY (E.-F.)... C.P.74
 HENNIG (H.)... 123
 HENNING (G.-F.)... 134, 183
 HENRI (V.)... C.P.68
 HENRY (E.-W.-Mc) ... 224
 HENZE (H.-R.)... 139, 185
 HERB (R.-G.)... C.P.67

HERBERT (J.-B.-M.)... C.P.88
 HERMAN (H.-O.)... C.P.71
 HERMAN (R.-C.)... C.P.71
 HERMANS (J.-J.)... C.P.117, C.P.132
 HERRING (C.)... C.P.124
 HERMANN (H.)... C.P.92
 HERSHBERG (E.-B.)... 161, 103
 HERTZGRÜCKEN (S.)... C.P.125
 HESS (K.)... C.P.82
 HESS (W.-C.)... 211
 HESTER (H.-K.)... 224
 HESNER (A.)... 171
 HEWITT (J.)... 260
 HEYDENBURG (N.-P.)... C.P.38
 HEYN (F.-A.)... C.P.43
 HEYNINGEN (W.-E.)... 130
 HIBBERT (H.)... 201
 HICKY (J.-W.)... C.P.67
 HIEBER (W.)... 126, 127
 HILDTSCHEIDT (T.-P.)... 215
 HILL (A.-G.)... C.P.124
 HILL (J.-E.)... C.P.49
 HILL (L.)... C.P.48
 HILLE (R.)... 177
 HINDLEY (N.-C.)... 230
 HINKEL (L.-E.)... 142, 244
 HINSHELWOOD (C.-W.)... C.P.34, C.P.89
 HIPPEL (A.-V.)... C.P.77
 HIRSBERG (Y.)... C.P.108
 HIRSCHLAPP (E.)... C.P.108
 HIRST (E.-L.)... 195, 196
 HIRSCH (C.-F.)... 127
 HITCHINGS (G.-H.)... 231
 HIXON (R.-M.)... 197
 HJORT (A.-M.)... 237
 HOAR (T.-P.)... 241
 HOARD (J.-L.)... C.P.79, C.P.86
 HODDAD (G.-I.)... 146
 HOGART (R.)... C.P.81, C.P.124
 HOON (J.)... 170
 HOONBERG (J.)... C.P.99
 HOCKETT (H.-C.)... 198
 HODGE (E.-C.)... 224
 HODGSON (H.-H.)... 175
 HOEHN (V.-M.)... 173
 HOELJENDOS (L.)... 214
 HOEKSTRA (R.-A.)... 233
 HOFER (L.-J.-E.)... C.P.130
 HOIT (W.)... C.P.132
 HOFFMANN (C.-L.)... 185, 247
 HOFMANN (K.)... 148
 HOFSTADTER (R.)... C.P.71
 HOGAN (A.-G.)... 225
 HOGGE (E.)... C.P.112
 HOGNESS (T.-R.)... 212
 HOFMANN (E.)... C.P.126
 HOJA (E.)... C.P.118
 HOLCOMB (W.-F.)... 132
 HOLDEN (A.-N.)... C.P.60
 HOLIDAY (E.)... 202
 HOLLANDER (A.)... C.P.58
 HOLLOWAY (J.-T.)... 213
 HOLM (K.)... C.P.79
 HOLMBERG (C.-G.)... 219
 HOLMES (H.-L.)... 212
 HOLMES (H.-L.)... 188, 212
 HOLMES (R.-M.)... 155
 HOLST (G.)... 121, C.P.87
 HOPF (P.-P.)... 146
 HOPKINS (R.-N.)... C.P.114
 HOPWOOD (W.-L.)... C.P.56, C.P.57
 HORAN (H.-A.)... C.P.105
 HORNING (E.)... 152
 HARE-HOROVITZ (K.)... C.P.50
 HORREK (O.)... C.P.98
 HORWITZ (M.-K.)... 236
 HOSCHEK (E.)... 123
 HOSCHON (J.)... 226
 HOVORKA (V.)... 181
 HOVORKA (F.)... C.P.61
 HOWELL (S.-F.)... 224
 HUANG (Y.-T.)... 163, 170
 HUBER (H.)... 125
 HUBER (P.)... C.P.48
 HUDSON (C.-S.)... 190
 HUDSON (W.-L.)... 191, 192, 194, 198, C.P.63
 HUDSPETH (E.)... C.P.41
 HUEY (C.-S.)... C.P.104
 HUFFMAN (E.-H.)... C.P.68
 HUGGILL (H.-P.-W.)... 183
 HUGGINS (M.-L.)... C.P.70
 HUGHES (A.-M.)... C.P.103

HUGHES (E.)... 175
 HUGHES (E.-J.)... 130
 HUGHES (E.-D.)... 247
 HUGHES (J.-M.)... C.P.123
 HUGHES (T.-P.)... C.P.126
 HULBERT (F.-L.)... 141
 HULSEN (C.-J.-VAN) ... 214
 HULUBRI (H.)... 124, C.P.52
 HUME - ROTHERY (W.)... C.P.124
 HUMPHREYS (R.-E.)... C.P.60
 HUNDHAUSEN (G.)... 228
 HUNT (M.)... 150, 230
 HUNTER (L.)... 155
 HUNTRESS (E.-H.)... 160, 161
 HURD (C.-D.)... 192
 HURST (C.)... C.P.40
 HUSEMANN (E.)... C.P.90
 HUSSAIN (A.)... C.P.129
 HUTCHINSON (F.-F.)... 221
 ICHIKAWA (Z.)... 174
 ICHIMIYA (T.)... C.P.38
 IGNATIJEFF (V.)... 240
 IKAWA (M.)... C.P.45
 ILKOVIC (D.)... C.P.108
 IMBO (G.)... C.P.59
 INDOVINA (R.)... 214
 INGERSOLL (L.-R.)... C.P.67
 INGOLD (C.-K.)... 130
 INSUA (N.-E.)... 205
 INTIRE (A.-R.-Mc) ... 228
 IPATIEFF (V.-N.)... 164, 165
 IREDALE (T.)... C.P.106
 IRELAND (J.)... 220
 IRVINE (J.-W.)... C.P.44
 IRVIN (J.-L.)... 210
 ISHIZAKA (O.)... 248
 IWANENKO (D.)... C.P.38
 IVANOFF (N.)... 127
 IVANOVIC (G.)... 233
 IYV (A.-C.)... 225, 236
 IWAO (H.)... 215
 JACKSON (E.-L.)... 191
 JACKSON (E.-M.)... 140
 JACKSON (H.)... 250
 JACKSON (R.-W.)... 200
 JACOB (A.)... 176
 JACOBS (W.-A.)... 181, 199, 200
 JAHN (E.-P.)... C.P.35
 JAKOBS (W.-A.)... 181
 JAMES (H.-M.)... C.P.63
 JAMES (T.-H.)... C.P.108
 JAMBERT (R.-A.)... 128
 JANDER (W.)... C.P.92
 JANES (M.-O.)... C.P.120
 JANICKI (J.)... 217
 JAPERSON (H.)... 208
 JANDOFF (A.)... C.P.45
 JELLINEK (E.-M.)... 206
 JEN (P.-G.)... 210
 JENKINS (H.-G.)... C.P.84, C.P.115, C.P.116
 JENKINS (H.-O.)... C.P.115, C.P.116
 JENKINS (O.-C.)... 241
 JENSEN (H.)... 247
 JENSEN (K.-A.)... 128, C.P.64
 JEROPEJEV (R.)... C.P.91
 JOFFREY (G.-A.)... C.P.81
 JOLIOT (F.)... C.P.45
 JOLIOT (F.)... C.P.39
 JOLIVET (H.)... C.P.90
 JOHNSON (B.-C.)... 244
 JOHNSON (P.-H.)... 204
 JOHNSTON (J.-H.)... 231
 JOHNSON (M.-H.)... C.P.40, C.P.41
 JOHNSON (V.-A.)... C.P.63
 JOHNSTON (S.-A.)... C.P.117
 JONES (B.)... 150
 JONES (G.-W.)... 230
 JONES (H.-B.)... 224
 JONES (J.-K.-N.)... 196
 JONES (L.-J.)... C.P.86
 JOHNSTON (R.-A.)... 145
 JONES (R.-G.)... 132, 153
 JONES (R.-N.)... C.P.68
 JONGH (S.-E.-De) ... 228
 JONIO (M.)... 181
 JOSTES (E.)... 146
 JOUAN (R.)... C.P.91
 JOWETT (M.)... 246
 JUHLIV (O.)... 248
 JUHUS (T.-H.)... 212
 JUNKIN (F.-A.)... 222
 JURISCH (I.)... 197
 JURKA (E.)... C.P.119
 JUUL (A.)... 234

KANADI (M.-B.)... C.P.115
 KAROVIC (L.)... C.P.72, C.P.73
 KAKUMI (K.)... 186
 KALCKAR (H.)... 217
 KANAMARU (K.)... C.P.122, 197
 KANE (G.-P.)... C.P.92
 KANNER (M.)... C.P.65
 KANNER (M.-H.)... C.P.42
 KAPENBERG (G.)... 250
 KAPUR (P.-L.)... C.P.47, C.P.67, C.P.129
 KARYONE (T.)... 215
 KARRER (P.)... 176
 KASPAR (J.)... C.P.123
 KASS (J.)... 139
 KATSCHALSKY (A.)... 192
 KATZ (E.)... 203
 KATZ (J.-R.)... 204
 KATZ (S.)... C.P.69
 KAUFMANN (H.)... 130
 KAUKO (Y.)... C.P.116
 KAWAI (S.)... 177
 KRAO (A.-H.-Mc) ... C.P.78
 KEAN (C.-H.)... C.P.123
 KEE (R.-Mc) ... 163
 KEESER (E.)... 232
 KEVEL (N.-B.)... C.P.58
 KEFFORD (J.-F.)... 155, 184
 KELLEY (E.-G.)... 211
 KELLOG (J.-M.-B.)... C.P.39, C.P.42
 KELSEY (F.-E.)... 245
 KEMP (A.-R.)... C.P.61, C.P.132
 KEMPER (H.-G.)... 168
 KENDLER (W.)... 125
 KENNEDY (N.-K.)... 237
 KENNEDY (J.-W.)... C.P.51, C.P.55
 KENNY (O.-L.)... C.P.110
 KENYON (J.)... 130, 133
 KENYON (M.-B.)... 222
 KEWON (A.-Mc) ... C.P.106
 KEPINOV (L.)... 227
 KERESZTEZY (F.-C.)... 183
 KERMAK (W.-O.)... 145, 184
 KERN (W.)... C.P.110
 KERESZ (D.)... 221
 KESTON (A.-S.)... 209, 210
 KETELAAR (J.-A.-A.)... C.P.62, C.P.66, C.P.79, C.P.82
 KHALAPUR (A.-M.)... 249
 KHAMBATA (B.-S.)... 130
 KHARASCH (M.-S.)... 135
 KIELLAND (J.)... C.P.117
 KIES (M.-W.)... 225
 KIESS (M.-A.)... 143
 KIESSIG (H.)... C.P.80, C.P.82
 KIKUCHI (S.)... C.P.40
 KIKUTH (W.)... 233
 KILBY (B.-A.)... 138
 KILPATRICK (M.)... C.P.88
 KIM (C.-H.)... 218
 KIMBALL (R.-H.)... 244
 KIMURA (K.)... C.P.45
 KINGAID (J.-F.)... C.P.88
 KING (A.)... C.P.67
 KING (C.-G.)... 229
 KING (C.-V.)... C.P.91
 KING (H.)... 184
 KING (L.-D.-P.)... C.P.46, C.P.58
 KING (L.-F.)... C.P.88
 KINNEY (C.-R.)... 153
 KIPPING (F.-B.)... 193
 KIRBY (G.-F.-J.)... C.P.85
 KIRBY (G.-W.)... 215
 KIRBY-SMITH (J.-S.)... C.P.73
 KIRCHER (F.)... C.P.110
 KIRGHMANN (L.-L.)... 239
 KISSELEV (P.)... C.P.130
 KISTIAKOWSKY (G.-B.)... C.P.103
 KITASATO (T.)... 192
 KITTEL (F.)... 186
 KLAGES (F.)... C.P.110
 KLEIN (J.-R.)... 206
 KLEINBERG (J.)... C.P.97
 KLEMM (W.)... 123, 124, 125, 126, C.P.67, C.P.79, C.P.123, C.P.126
 KLINGER (H.)... C.P.121
 KLOSE (A.-A.)... 213
 KNAGGS (L.)... C.P.68
 KNAPP (A.-W.)... 213
 KNAUF (A.-E.)... 191

KNTAZOR (K.)... 231
 KNUDSON (A.)... 224
 KOBOSEV (N.)... C.P.91
 KOBOSEV (N.-I.)... C.P.94
 KOCH (J.)... C.P.42
 KODAMA (K.)... 189
 KODDEN (C.-J.)... 246
 KOENIG (F.-O.)... C.P.121
 KOHLBACH (D.)... 180
 KOHLER (G.-O.)... 225
 KOHLER (E.-P.)... 167
 KOHMAN (G.-T.)... C.P.60
 KOHLGRAUCH (K.-W.-F.)... C.P.72, C.P.73
 KOLB (J.-J.)... 211
 KOLKA (A.-J.)... 148
 KOLTHOFF (H.-M.)... 242, 243, C.P.75, C.P.120, C.P.131
 KOMAREK (K.)... 242
 KON (S.-K.)... 226
 KON (G.-A.-R.)... 102, 163, 174
 KONDRATJEWA (H.)... C.P.92
 KONDRATJEV (V.)... C.P.92, C.P.94
 KONIUSZY (F.)... 200
 KOXOVALOVA (B.-A.)... C.P.94
 KOOLHAAS (D.-K.)... 214
 KOOTEN (E.-H.-Van) ... C.P.122
 KORCHAGIN (L.-W.)... C.P.69
 KORDES (E.)... C.P.70, C.P.83, C.P.105
 KORTSCHAK (H.-P.)... C.P.113
 KORTUM (G.)... C.P.69
 KOSTER (W.)... C.P.104
 KOWARSKI (L.)... C.P.39, C.P.45
 KOZELKA (F.-L.)... 248
 KRACER (F.-C.)... C.P.105
 KRANTZ (J.-C.)... 231
 KRASSNOFF (D.)... 234
 KRAUS (G.-A.)... C.P.115
 KRAUS (J.)... 172
 KRAUSE (A.)... 199
 KRAUSKOPF (B.)... 184
 KRAUSKOPF (C.)... 233
 KRAUTWALD (A.)... 235
 KREBS (H.-A.)... 221
 KREJCZY (W.)... C.P.65
 KREMER (C.-B.)... 153
 KREMERS (R.-P.)... 169
 KREYDEL (A.-Van) ... C.P.109
 KRINGSTAD (H.)... 226
 KRITZMANN (M.-G.)... 210
 KRISHNAJURTI (P.-V.)... 229
 KRISHNAN (K.-S.)... C.P.77, C.P.109
 KRISHNAN (R.-S.)... C.P.52
 KRISHCHENSKY (I.-R.)... C.P.110
 KROUSTEIN (J.)... 161
 KRÜCKER-AMELUNG (L.)... 241
 KRÜGER (D.)... C.P.109
 KRUGER (P.-G.)... C.P.37, C.P.40, C.P.56
 KRUIS (A.)... C.P.98
 KRUMMEL (G.-S.)... 141
 KUBO (T.)... 197
 KÜCHLER (L.)... C.P.78
 KÜCHLER (W.)... 238
 KUERTI (G.)... C.P.50
 KUFFNER (F.)... 188
 KUHN (R.)... 138, 198
 KUHR (B.)... 173
 KUHS (M.-L.)... 236
 KUJUMZELIS (T.-G.)... C.P.80
 KUK (S.)... 220
 KULZ (F.)... 231
 KUNA (M.)... 137, 193
 KUNTZ (M.)... 220
 KÜRTI (G.)... C.P.57
 KUSCH (P.)... C.P.37, C.P.38, C.P.48
 KESCHINSKY (G.)... 228, 235
 KYNCH (C.-J.)... C.P.78
 LABBS... 233
 LABMIOLA (E.-R.-De) ... 194
 LABRUTO (G.)... 215
 LACASSAGNE (A.)... 215, 216
 LACHLAN (P.-L.-Mac) ... 224
 LACOMBE (P.)... C.P.124
 LADENBURG (R.)... C.P.42
 LAER (M.-Van) ... 240

LAIDLER (K.-J.)... C.P.118
 LAITINEN (H.-A.)... C.P.120
 LAIRD (D.-G.)... 230
 LAMB (A.-B.)... C.P.87
 LAMB (W.-E.)... C.P.40
 LAMBERT (P.)... 187
 LA MER (V.-K.)... C.P.99
 LANDER (J.)... C.P.89
 LANE (A.-J.)... C.P.58
 LANGE (J.-C. De) ... C.P.81
 LANGENBECK (W.)... 141, 182
 LANGER (A.)... 242
 LANGER (L.-M.)... C.P.54
 LANGMUIR (D.-B.)... C.P.102
 LANGSDORF (A.-Jr.)... C.P.42
 LANGSTROTH (G.-O.)... 246
 LANKILMA (H.-P.)... C.P.81
 LAPORTA (M.)... 223
 LARMOUR (R.-K.)... 240
 LARSEN (E.-C.)... C.P.93
 LARSON (E.)... 229
 LARSON (P.-S.)... 233
 LASHAKOV (L.-M.)... C.P.70
 LASKOWSKI (L.)... C.P.62
 LASNETT (J.)... C.P.128
 LASSETTIE (E.-N.)... 197
 LASZLO (B.)... 250
 LAWRENCE (A.-M.)... C.P.49
 LAWRENCE (C.-H.)... 156
 LAWRENCE (E.-O.)... C.P.58
 LAWRENCE (J.-H.)... 224
 LAURITSEN (C.-C.)... C.P.47
 LAWSON (A.)... 169
 LAWSON (J.-L.)... C.P.50, C.P.54
 LAZARUS (S.)... 226
 LEA (F.-M.)... C.P.130
 LEADER (G.-R.)... C.P.73
 LEAN (W.-B.-Mc) ... C.P.47
 LEBLANC (F.-J.)... 234
 LEECH (P.)... C.P.124
 LECOIN (M.-J.-P.)... C.P.54
 LECOIN (M.-J.-E.)... C.P.52
 LECOMTE (F.)... 187
 LEE (C.-O.)... 234
 LEB (S.)... C.P.88, C.P.112
 LEFÈVRE (W.)... C.P.66
 LEGER (E.)... 186
 LEIGHTON (P.-A.)... C.P.107
 LEIGHTON (W.-Y.)... C.P.107
 LEIGH (M.-D.)... 235
 LEHMAN (A.-Y.)... 237
 LEHRMAN (A.)... C.P.73, C.P.104
 LEININGER (P.-M.)... C.P.38
 LEIPUNSKI (A.)... C.P.117
 LEJUBE (G.)... 138
 LEONARD - JONES (J.)... C.P.62
 LENDLE (L.)... 234
 LENDSTEDT (K.)... 187, 188
 LENTI (C.)... 216, 219, 223
 LENOCI (R.)... 199
 LEOPOLD (A.)... 199
 LEPPER (R.-W.)... 144
 LEROUX (L.-J.)... C.P.99
 LESCHOWSKI (K.)... 123, 124
 LETANG (N.-Y.)... C.P.90
 LEUCHS (H.)... 182, 198
 LEULIER (A.)... 186
 LEVADIT (C.)... 234
 LEVENE (P.-A.)... 137, 147, 153, 192, 193, 194, 195, 210
 LEVENE (P.-P.)... 193
 LEVERKUS (H.)... 124
 LETTGOEB (R.-A.)... 194
 LÉVY (S.-R.)... C.P.131
 LEW (W.)... 225
 LEWINA (S.)... C.P.119
 LEWIS (H.-B.)... 210
 LEWIS (B.)... C.P.92
 LEWIS (D.-T.)... C.P.73
 LEWIS (G.-L.)... C.P.65
 LEWIS (E.)... 244
 LEWIS (J.-R.)... C.P.130
 LIBBY (W.-F.)... C.P.42, C.P.50
 LICHTBLAU (H.)... C.P.61
 LICHTENBERG (E.)... C.P.61
 LICHTENSTERN (F.)... C.P.132
 LIDWELL (O.-M.)... C.P.96
 LIEBHASKY (H.-A.)... C.P.87
 LIABRAFASKY (H.-A.)... C.P.74
 LIEBMANN (H.)... 205, C.P.57
 LIEFF (M.)... 201

Table with multiple columns listing names and associated numbers. Columns include names like LIEMPT (J.-A.-M.), MANNICH (C.), MIRSKI (A.), NEUBERGER (A.), PATTERSON (J.-B.-E.), PRELOG (V.), and many others, with numbers ranging from 241 to 252.

VOORHIS (S.-W. VAN).....	C.P.50	WASASTJERMA (A.).....	C.P.123	WERKMAN (C.-H.)	216	WUYS (P.-J.)	158	ZORN.....	201	WILLIS (H.-B.)...	170
VOS (T.-A.).....	217	WASSERMANN (A.)	130	WERNER (G.).....	195	WULPERT (K.)	240	ZORN (C.-M.).....	236	WILLIS URSULA (F.).....	243
VOSBURGH (W.-C.)	C.P.118	WASSINK (E.).....	203	WERNER (H.-W.)	236	WURMSER (R.)	203	ZOROZA (F.-J.)	240	WILSON (B.-J.)	198
	C.P.121, C.P.122	WASSING (E.-C.)	203	WERNICKE (R.)...	C.P.132	WUSTEFELD (A.)	C.P.104	ZUCKER (L.).....	C.P.89, C.P.96	WILSON BOSSY (A.-N.).....	250
VOSSKÜHLER (H.)	C.P.124	WATANABE (S.)	C.P. 37	WERTHEIMER (E.)	216	WUYTS (M.-H.)	191	ZWARTSENBERG (J.-W.).....	C.P.80	WILSON (C.-O.)...	247
VREELAND (J.)...	245	WATANABE (A.)...	247	WERTHEIM (M.)...	123	WYMAN (J.).....	163, 202	ZWERGER (R.-A.)	C.P.110	WILSON (D.-W.)	210, 213
WACHTEL (H.-K.)	228	WATERMAN (N.-J.)	C.P.69	WEST (E.-S.)...	223, 245	WYNN-JONES (W.-F.-J.).....	C.P.100	ZWETKOPF (W.)	C.P.80	WILSON (E.-B.)	C.P.103
WAGNER (J.).....	C.P.73	WATERMAN (L.)...	238	WEST (H.-D.)...	141	YABLUNKY (H.-L.)	133	WHITE (M.-G.)...	C.P.37, C.P.46	WILSON (F.-J.)...	184
WAISBROT (S.-W.)	198	WATERS (W.-A.)	156	WEST (P.-M.)...	230	YAMASAKI (K.)...	173	WHITE (W.-R.)...	173	WILSON (F.-N.)...	C.P.90
WAIT (G.-I.).....	C.P.59	WATSON (R.-E.)	C.P.38	WHEELER (A.)...	C.P.83	YAMASAKI (N.)...	133	WHITEHEAD (H.)	C.P.130	WILSON (W.-K.)	C.P.67
WAKATURI (T.)...	C.P.40	WATSON (W.-W.)	C.P.60	WHEELER (D.-H.)	208	YASAKI (T.).....	C.P.45	WHITEHEAD (H.-R.)	141	WILSON (W.-L.)	C.P.67
WALDRÖTTER (K.-F.).....	154	WATT (G.-W.)...	123	WHEELER (J.-A.)	G.P.42, C.P.52	YOSHIDA (T.)...	245	WHITMORE (F.-C.)	135, 154	WINCH (R.-P.)...	C.P.78
WALDMAN (B.)...	C.P. 49, C.P.50	WATERS (A.-J.)...	198	WHISTLER (R.-L.)	192	YOSHIMOTO (S.)	C.P.60	WIDIGER (A.-H.)	C.P.60, C.P.88, C.P.90	WINKLE (W. VAN)	237
WALLEN (R.-Y.)...	C.P.43	WAY (K.).....	C.P.38	WHITAKER (M.-D.)	C.P.41	YOUSSEPOVICH (A.-A.).....	C.P.57	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WINSTEIN (S.)...	137, 166
WALKE (E.).....	C.P.51	WEATHERHEAD (A.-P.).....	184	WHITAKER (M.-D.)	C.P.41, C.P.43	YUKAWA (H.)...	C.P.38	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WINTER (J.-C.)...	224
WALKER (I.-K.)...	C.P.87	WEBB (J.-H.)...	C.P.108, C.P.109	WHITE (A.).....	211	YUENGAU (K.-W.)	C.P.82	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WINTERSTEIN (A.)	234
WALL (C.-W.)...	C.P.82	WEBB (T.-J.)...	231	WHITE (A.-H.)...	C.P.77	ZACHARIAS (J.-R.)	C.P.39, C.P.42	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WINZOR (F.-L.)	158
WALL (F.-T.)...	C.P.70	WEBER (F.-C.)...	134	WHITE (E.-P.)...	C.P.87	ZADKEVIC (C.)	C.P.69	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WISCHIN (A.)...	C.P.90
	C.P.72, C.P.74	WEGERT (E.).....	C.P.70	WHITE (M.-G.)...	C.P.46	ZAGAMI (V.).....	204	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITCHER (C.)...	C.P.53
WALLBAUM (J.)...	C.P.104	WEIBKE (E.).....	C.P.70	WOLKENSTEIN (M.-W.).....	C.P.73	ZAH (P.-A.)...	C.P.120	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALLING (O.)...	135	WEIDINGER (A.)...	204	WOLKOV (N.-F.)...	C.P.45	ZAHORA (A.)...	C.P.88	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALPOLE (A.-L.)	160, 170	WEIL (G.-L.)...	C.P.54	WOLOSZYN (M.)...	C.P.118	ZEHMEISTER (J.)	218	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALSH (A.-L.)...	245	WEIL (R.).....	C.P.81	WOLTERS DORF (W)	141	ZEPHLEN (G.)	198	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALTERS (T.-M.)	244	WEIMANN (K.)...	C.P.88	WOOD (F.-L.)...	225	ZERFAS (L.-G.)	220	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALTERS (W.-D.)	138	WEINHARDT (E.)	147	WOOD (R.-E.)...	C.P.100	ZIEGLER (E.)...	147	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WALTON (J.-H.)...	C.P.98	WEINMAYR (V.)	142	WOOD (S.-E.)...	C.P.104	ZIFFER (R.)...	217	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WANAG (G.).....	158	WEINSTOCK (H.-H.).....	199	WOODWARD.....	C.P.81	ZINKE (A.).....	147	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WANG (P.).....	C.P.40	WEISS (M.).....	131	WOODWARD (I.)...	C.P.60	ZINKE (A.).....	147	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WANG (Y.).....	198	WEISSBORN (K.)	182	WOOLMAN (A.-M.)	174	ZINN (A.).....	C.P.132	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARD (A.-G.)...	C.P.57	WEITZ (E.) C.P.74	C.P.130	WOOTEN (L.-A.)	C.P.120	ZINN (W.-H.)...	C.P.39	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARE (L.-L.)...	184	WEIZMANN (CH.)	150, 160	WORDEN (M.-E.)	C.P.130	WIPER (R.)...	C.P.45	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARE (Y.-W.)...	152	WELER (W.-T.)	163	WORKER (H.-W.)	C.P.125	ZINTL.....	124	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARR (E.-E.)	127, C.P.131	WELLS (A.-J.)...	C.P.103	WORK (T.-S.)...	178	ZINTL (E.).....	C.P.70	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARR (J.-W.)...	127, C.P.131	WEN-CHIU-YU	128	WRIGHT (G.-T.)	131, 201	ZINTL (E.).....	C.P.70	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
WARREN (R.-E.)	C.P.57	WERKER (W.)...	C.P.82	WRIGHT (I.-S.)	237	ZINTL (E.).....	C.P.70	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38
				WRIGHT (N.)...	202	ZLOTOSKI (J.)	C.P.52	WIDMORE (F.-C.)	135, 154	WITMER (E.-O.)	C.P.38

H. G. D.

HUILES, GOUDRONS ET DÉRIVÉS

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 54.000.000 DE FRANCS
USINES A

VENDIN-LE-VIEIL (P.-de-G.) - JOUY-AUX-ARCHES (Moselle) - ST-FONS (Rhône)
DIRECTION GÉNÉRALE à LENS (Pas-de-Calais)

PRODUITS DÉRIVÉS DE LA HOUILLE

GOUDRON	BRUT DESHYDRATÉ RECONSTITUÉ	ACIDE PHÉNIQUE CRISTALLISÉ 33/40 MÉTAPARACRÉSOL 50/40 MÉTAPARACRÉSOL SPÉCIAL TRICRÉSOL PAILLE 99/100 ORTHOCRÉSOL 30/32	VERNIS NOIR MÉTALLIQUE VERNIS MÉTALLIQUES TOUTES TEINTES CARBONILEUM H. G. D. ARBOSYL H. G. D.	ACIDE BENZOÏQUE BENZOATE DE SOUDE BENZOATE DE LITHINE BENZOATE DE BENZYLE CHLORURE DE BENZYLE CHLORURE DE BENZOÏLE BENZONAPHTOL
BRAI GRAS ET DEMI GRAS HUILE LÉGÈRE		MÉTACRÉSOL PUR PARACRÉSOL PUR CRÉSYLOL SODIQUE PYRIDINES 90/140, 90/160, 90/220 CYCLOHEXANOL MÉTHYLCYCLOHEXANOL BENZOL-AUTO BENZOL 90 TOLUOL 90/120 XYLOL COMMERCIAL	RÉSINE DE COUMARONE RÉSINE SYNTHÉTIQUE "GÉDELITE" VERNIS ISOLANTS "GÉDELITE" VERNIS DIVERS "GÉDELITE"	CHLORURE DE BENZYLE ALCOOL BENZYLIQUE TECHNIQUE ALCOOL BENZYLIQUE PARFUMERIE
HUILES	CRÉOSOTAGE LOURDES POUR FOURS ET MOTEURS	BENZOL 90 TOLUOL 90/120 XYLOL COMMERCIAL SOLVENT NAPHTA 90/160 BENZINE TYPE RÉGIE BENZÈNE PUR TOLUÈNE PUR XYLÈNE PUR	POUDRES A MOULER "GÉDELITE" COPALES SYNTHÉTIQUES "GÉDOPAL" ET "GÉDOSOL" SOLUBLES DANS LES HUILES	CINNAMATE DE MÉTHYLE CINNAMATE DE BENZYLE SALICYLATE DE BENZYLE BENZALDÉHYDE TECHNIQUE BENZALDÉHYDE PARFUMERIE ACÉTATE DE BENZYLE
HUILE LOURDE ANTHRACÉNIQUE NAPHTALINE BRUTE NAPHTALINE PRESSÉE A CHAUD NAPHTALINE POUR MOTEURS NAPHTALINE MI-RAPFINÉE			PRODUITS ANTICRYPTOGAMIQUES "GEDANTHROL" (Huille anthracénique soluble) "ARBOFORMALINE"	
NAPHTALINE PURE	CRISTAUX POUDRE PAILLETES BILLES			
ANTHRAÇÈNE BRUT ET PUR				

S'adresser au : SERVICE COMMERCIAL DE LA SOCIÉTÉ, 26, rue de la Baume, PARIS (8^e)

Registre du Commerce Seine n° 213.131 B.

Téléphone : ÉLYSÉES 99-83 et 99-84

Télégramme : HUILGOUDRO . PARIS

CHIMIE MINÉRALE

Les gaz de combat; MATIU A. I. (*Bul. Soc. Stunte Farm. Roumania*, 1939, 4, 263-283). — Après avoir cherché la définition du gaz de combat, on trace l'histoire de l'emploi de cette arme et l'on prouve que si, au début de la grande guerre, aucun des pays belligérants n'a prémédité l'emploi des gaz de combat, l'Allemagne, se trouvant bloquée et ne pouvant plus recevoir d'approvisionnements du dehors, a imaginé cette solution pour mettre fin à la guerre d'usure et vaincre la résistance des Alliés. On classe ensuite les principales conditions que doit remplir un gaz de combat: état physique, action agressive, densité et tension de vapeur, stabilité, existence des matières premières en abondance, facilité de préparation et de conservation des gaz, prix de revient. On donne le tableau des principaux gaz utilisés par l'Allemagne d'avril 1915 à novembre 1918 et l'on trace enfin, pour la Roumanie, un plan général d'organisation de l'industrie chimique, pharmaceutique et des matières colorantes en vue de l'emploi en temps de guerre.

G. LAPLACE.

L'hydrogène lourd; VAN DAEMEL O. (*Wis-en. nat. Tyds.*, 1939, 9, 113-123). — Article exposant la découverte, la préparation et les propriétés physiques du deutérium ainsi que sa décomposition en deux modifications ortho et para.

J. E. VERSCHAFFELT.

Le déplacement du fluor dans l'apatite pure sous l'action de la vapeur d'eau et de la silice au rouge; TRÖMEL G. et EHRENBERG W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 107-114). — L'apatite et la silice ne réagissent pas ensemble en l'absence d'eau. L'action de la vapeur d'eau sur l'apatite à une température de 1200° à 1400° C. provoque le départ de fluor; tant que la perte ne dépasse pas 50 0/0 de la teneur en fluor initiale, la structure de l'apatite subsiste. A 1300°, la présence de silice provoque un accroissement de la rapidité d'action de la vapeur d'eau.

A. MORETTE.

Préparation électrolytique de l'acide perchlorique à partir du chlorate de sodium; NEWNAM K. C. et MATHERS F. C. (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1939, 75, 311-318). — On a préparé une solution d'acide perchlorique brut, environ 2n, dans une cellule à 3 compartiments et 2 diaphragmes par électrolyse d'une solution saturée de chlorate de sodium. L'anode en Pt est placée dans un compartiment en porcelaine poreuse et la cathode, formée de fil de fer est entourée de papier d'amiante. Le rendement en courant est de 60 0/0 avec une densité de courant de 3.5 amp./dm². Le chlorate de potassium, à cause de sa faible solubilité n'est pas aussi bon que celui de sodium. L'acide perchlorique brut est concentré et distillé dans le vide pour produire un acide chimiquement pur à 68-70 0/0.

G. LAPLACE.

Sur la formation des chlorates dans les solutions de chlore; OKRABAL (*Monatsh.*, 1938, 72, 200-212).

Les composés complexes P(OH)₃.ClO₄ et Se(OH)₃.ClO₄; ARLMAN E. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, 58, 871-874). — Comme dans le cas de PO₃H₃ avec ClO₄H, SeO₃H₂ et ClO₄H réagissent entre eux en donnant un composé ayant la composition SeO₃H₂.ClO₄H. F. 33° environ. très hygroscopique. Etant donné la façon dont sa solution se comporte à l'électrolyse, dans CH₃NO₂ on lui attribue la formule [Se(OH)₃⁺.ClO₄⁻]. P(OH)₃.ClO₄ cristallise dans le système orthorhombique et Se(OH)₃.ClO₄ dans le système monoclinique. La structure cristalline de ces composés n'a pas pu être éclaircie et on n'a trouvé aucune sub-

stance isomorphe avec eux. Leur chaleur de dissolution dans OH₂ a été déterminée et la conductibilité de leurs solutions dans CH₃NO₂ a été comparée avec celle de quelques autres perchlorates.

(Anglais.)

M. MARQUIS.

Action de l'acide nitrique fumant sur l'iode; BANU R. K. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, 16, 247). — L'action de NO₂H fumant sur I donne habituellement I₂O₅; en modifiant les conditions expérimentales (élimination des oxydes d'azote par un courant d'air sec) il se forme de l'I₂O₄; c'est le premier produit de la réaction, mais au contact de l'humidité il se décompose en I et I₂O₅.

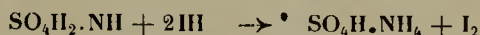
Sur l'action oxydante du bioxyde de sélé-nium. III; MONTI L. (*Atti Lincei*, 1938, 28, 96-99). — En traitant la méthyl-2-oxy-4-quinazoline en solution dans CH₃CO₂H cristallisable par SeO₂, on obtient l'oxy-4-quinazoline-aldéhyde-2, poudre jaune claire s'altérant à 210-220° et se décomposant lentement sans fondre même à 300°. En traitant cet aldéhyde par le nitrométhane, il se forme le β-oxy-β(oxy-4-quinazoline-2)-α-nitroéthane, substance cristalline jaune claire fondant à 216-218° en donnant un liquide rouge.

M. MARQUIS.

La réduction d'oxydes métalliques dans l'ammoniac liquide. I. Communication préliminaire; WATT G. W. et FERNELIUS W. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2502-2504). — Etude de l'action d'une solution de K dans NH₃ liquide sur les oxydes suivants: OCu, OCu₂, OAg₂, Bi₂O₃, OGe. On constate que OCu est réduit en OCu₂, qu'une partie de OCu₂ est réduite en Cu, que OAg₂ et Bi₂O₃ sont réduits quantitativement respectivement en Ag et Bi, que OGe n'est pas réduit, même en présence d'amidure de K.

M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Formation d'acide aminomonopersulfurique par interaction d'acide sulfurique fumant et d'acide azohydrique; SPECHT H. E. M., BUWONE A. W. et SHERK K. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1083-1086). — Etude de la réaction: SO₃H₂ + N₂H → N₂ + SO₄H₂.NH. On a étudié les réactions de cet acide aminomonopersulfurique (1) avec III:

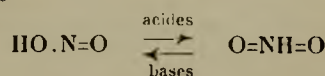


(2) avec OH₂ (production de sulfate d'hydroxylamine et de SO₄H₂), (3) avec NH₄OH (production d'hydrazine (4) avec C₂H₅OH (formation de SO₃H.C₂H₅.NH₂OH).

M^{me} M. E. RUMPF.

Sur la préparation et sur le dosage de quelques sels minéraux; chlorure et nitrate d'hydraziniumséléniate, azoture, et isocyanate de potassium; CHRÉTIEN A. et OFFER O. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1587-1599).

La tautomérie de l'acide nitreux; KRALL H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, 16, 9-14). — De l'étude de la décomposition, soit d'une solution aqueuse de NO₂NH₂, soit de NO₂H libéré par un équivalent de CH₃CO₂H ou de CHI, soit de NO₂NH₂ en présence d'un équivalent de CH₃CO₂H ou CHI, l'auteur conclut à l'existence de la tautomérie



La forme hydroxy est prédominante: les acides minéraux entraînent rapidement le passage à la forme nitro; le changement inverse est plus lent: c'est la forme nitro qui est la forme oxydante.

M. GRANDPERRIN.

Sur les sels dérivés de l'acide triphosphorique; BONNEMAN P. (*C. R.*, 1939, **209**, 214-216). — L'auteur a étudié les variations de conductibilité résultant de l'addition de diverses solutions métalliques à une solution aqueuse de triphosphate de Na; puis il a relevé les points singuliers des courbes ainsi obtenues et préparé des mélanges aux proportions correspondantes; les sels isolés ont été identifiés par leurs diagrammes de Debye-Scherrer. Sels de Zn: $P_3O_{10}NaZn_2, 9,5OH_2$, déjà connu; $P_3O_{10}Na_3Zn, 11,5OH_2$, fines aiguilles transparentes, assez solubles dans l'eau froide, perdant leur eau de cristallisation à 80°. Sels de Ca: $3P_2O_5, 5O_2Ca$, déjà connu; $P_3O_{10}NaCa_2, 4OH_2$, finement cristallisé. Sels de Sr: $3P_2O_5, 5OSr$, amorphe; $P_3O_{10}Sr_2Na, 7OH_2$, bien cristallisé. Sels de Gl: $3P_2O_5, 5O_2Gl$, amorphe; $P_3O_{10}Gl_2Na, 5OH_2$, bien cristallisé. Sels de Pb: $3P_2O_5, 5OPb$, amorphe; $P_6O_{20}PbNa_3, 14OH_2$, bien cristallisé. Sels de Cd: $P_3O_{10}CdNa_3, 12OH_2$, déjà signalé; $P_3O_{10}Cd_2Na, 7OH_2$, poudre blanche mal cristallisée. Sels de Mn et Co: $P_3O_{10}MnNa_3, 12OH_2$ et $P_3O_{10}CoNa_3, 12OH_2$, déjà connus; $3P_2O_5, 5OMn$.

Y. MENAGER.

Hydrures de bore. XII. Le diméthylidiborane symétrique et les dérivés méthylés de la bore-triméthylamine; SCHLESINGER H. I., FLODIN N. W. et BURG A. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1078-1083). — Préparation des dérivés méthylés de la bore-triméthylamine et caractérisation. La stabilité de ces composés diminue lorsque le nombre de groupements méthyle augmente, mais tous sont moins stables que la bore-triméthylamine elle-même. La méthylation de la bore-triméthylamine augmente la vitesse avec laquelle ClH attaque la liaison restante B-H avec dégagement de H_2 ; ce n'est que dans le dérivé triméthylé que la liaison B-N est attaquée par ClH. En traitant le monométhylidiborane par $(CH_3)_2O$ à -80° , on obtient de l'éthérate de bore-diméthyle et du diméthylidiborane symétrique; le diméthyléthérate de monoéthylbore ne semble pas exister à -80° . On a établi la structure symétrique du diméthylidiborane (F. — 124°, 9, Eb. (extrap.) 4°, 9) d'après sa réaction avec OH_2 pour donner de l'acide méthylborique et H_2 et avec $N(CH_3)_3$ pour donner la monométhylbore-triméthylamine. On a préparé le diammoniacate du diméthylidiborane symétrique qui donne par chauffage à 200° C, avec un rendement de 60 0/0 des dérivés méthylés sur le bore de la tribo-triamine. Il apparaît que le diméthylidiborane symétrique passe lentement, mais probablement presque complètement sous forme d'isomère symétrique, lequel se transforme dans d'autres dérivés méthylés du diborane.

M^{no} M. E. RUMPF-NORDMANN.

Cokéfaction électrique du charbon; STEVENS H. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 229-244). — Dans le procédé de cokéfaction électrique, le charbon bitumineux ou le lignite est chauffé électriquement par l'intérieur, et les produits obtenus sont le coke, le gaz et l'huile. Si l'on compare le procédé électrique avec le vieux procédé du four à coke, on voit que les prix de construction et d'entretien sont plus faibles pour le procédé électrique. De plus, le coke produit possède des qualités combustibles constantes et l'huile est de qualité supérieure. Ce procédé peut s'adapter à la consommation de la puissance électrique produite en excédent en dehors des heures de pointe.

G. LAPLACE.

Réduction de l'anhydride carbonique par le graphite et par le coke; MAYERS M. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2053-2058). — L'auteur expose des mesures de vitesse de réaction de CO_2 avec du graphite naturel et du graphite artificiel et avec des cokes de provenance diverse à 1000° C. Il utilise les résultats pour en déduire les vitesses de réaction par unité de volume de coke ou de graphite. Les valeurs obtenues ne peuvent

être considérés comme précises et les erreurs peuvent être de l'ordre de 20 0/0. Les graphites artificiels et les cokes se comportent dans la réaction comme des corps poreux dont la surface interne intervient dans la vitesse de réaction. Le coefficient de température de la réaction de CO_2 avec le graphite artificiel correspond à une chaleur d'activation d'environ 52 k./cal. Celui de la réaction avec le graphite naturel est plus incertain à cause de l'effet des impuretés minérales contenues dans l'échantillon; il correspond à une chaleur d'activation d'environ 44 k./cal.

M^{no} RUMPF-NORDMANN.

Attaque du verre par les solutions alcalines et comportement des ions dissous; GEFFEKEN W. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 11-16). — Selon la représentation de la structure du verre l'auteur envisage que dans le verre chaque Si serait relié à HO. L'introduction de cathions détruit cette coordination. Il y aurait 2 sortes d'attaque: l'une, par les acides et les sels neutres, l'autre, par une véritable corrosion. Par des mesures à l'interféromètre l'auteur a déterminé avec exactitude la progression de l'attaque et il a constaté que la diminution de l'épaisseur des lames s'arrête assez rapidement.

M. CATOIRE.

"Acidité" du quartz; VAN PRAAGH G. (*Nature*, 1939, **143**, 1068). — L'auteur trouve que la poudre de quartz qui a été chauffée dans le vide à 300° n'affecte pas le pH de l'eau neutre, et il suggère que l'acidité usuellement observée est due à la présence de gaz carbonique adsorbé.

L. BRÜNINGHAUS.

La préparation des iodures de titane purs; FAST J. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 174-180). — Description d'une méthode pour la préparation des tétra-, tri- et biiodures de Ti à l'état pur. Le triiodure chauffé au-dessus de 350° dans un vide élevé se décompose suivant l'équation $2I_3Ti \rightleftharpoons I_2Ti + I_4Ti$. Le biiodure porté au-dessus de 480° dans un vide élevé se décompose suivant l'équation $2I_2Ti \rightleftharpoons Ti + I_4Ti$ tandis qu'en même temps il s'évapore en partie sans se décomposer. La phase gazeuse en équilibre avec le biiodure solide consiste par conséquent en un mélange de I_4Ti et I_2Ti . I_4Ti a une couleur brun rougeâtre foncé et est obtenu sous forme de gros cristaux par sublimation. I_3Ti forme des cristaux violet noir en forme d'aiguilles et ayant un reflet métallique. I_2Ti est une substance noire. Ces 3 iodures ont chacun un diagramme de rayons X bien caractéristique.

(Anglais.)

M. MARQUIS.

Sur la préparation des métaux purs du groupe du titane par dissociation thermique de leurs iodures. V. Titane; FAST J. D. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 42-56). — Description détaillée de la préparation du titane métallique ductile par dépôt sur fil de tungstène chauffé à 1100° C au contact de la vapeur d'iodure de titane impur et de l'iode. Etude de la ductibilité du métal obtenu et de quelques-unes de ses propriétés physiques:

$$D = 4,507 \pm 0,005 \quad \eta = 42 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

$$l' = 1725^\circ C \pm 10^\circ \quad \alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \cdot \rho_0} 0,00546$$

A. MORETTE.

La dissolution de l'acide orthotitanique dans le peroxyde d'hydrogène; KATZOFF S. et ROSEMAN R. (*C. R.*, 1939, **208**, 1733-1734). — L'acide orthotitanique $Ti(OH)_6$ fraîchement précipité et bien lavé, se dissout dans O_2H_2 dilué en donnant des solutions colloïdales. De plus il est capable d'entraîner dans sa dissolution des quantités notables de $(OH)_3Fe$, insoluble dans O_2H_2 lorsqu'il est seul: les solutions obte-

nues ont les mêmes propriétés que les solutions préparées à partir de $Ti(OH)_4$ seul. Y. MENAGER.

Action de la chaleur sur des solutions concentrées de titane et de zirconium en milieu chlorhydrique; EMMANUEL-ZAVIZZIANO H. (*J. Chim. phys.*, 1939, **36**, 111-116). — L'auteur a étudié systématiquement l'hydrolyse du Ti seul, puis celle du Zr seul, puis celle du mélange Ti-Zr pour déterminer leur interaction. Les solutions de Ti s'hydrolysent facilement à l'ébullition avec précipitation presque totale de Ti dans de larges conditions de durée de chauffage, de concentration et de p_H . Les solutions de Zr, au contraire, ne s'hydrolysent que très difficilement. Dans les mélanges de Ti et de Zr, il semble que le Zr impose sa propre aptitude à former des complexes stables; on n'arrive ni à précipiter la totalité des oxydes, ni à réaliser leur séparation. Il doit exister, entre les molécules des oxydes, des liaisons oxygénées englobant les ions Ti dans des chaînes ou des agrégats micellaires stables.

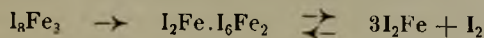
Y. MENAGER.

La structure des soi-disant tétroxydes alcalins; HELMS A. et KLEMM W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 97-106). — Les tétroxydes alcalins, jusqu'ici formulés, O_4K_2 , O_4Rb_2 , O_4Cs_2 cristallisent suivant le même type que le carbure de calcium C_2Ca tétragonal. D'après l'étude cristallographique, on doit donc les considérer en réalité comme des dioxydes monoalcalins: O_2K , O_2Rb , O_2Cs . Les désignations suivantes sont proposées pour les quatre oxydes de ces métaux:

- OK_2, \dots : oxyde de potassium, \dots
 O_2K_2, \dots : peroxyde de potassium, \dots
 O_3K_2, \dots : sesquioxyde de potassium, \dots
 O_2K, \dots : bioxyde de potassium, \dots

A. MORETTE.

L'iodure de potassium obtenu par double décomposition (Note préliminaire); PATERNOSTO P. G. et LUQUIN E. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas*, 1939, **13**, 57-65). — Il n'est pas indispensable pour obtenir un IK complètement exempt d'iode et d'iodate d'ajouter I_2 par défaut à I_2Fe pour donner I_3Fe_3 , mais il est nécessaire d'ajouter un léger excès de CO_3K_2 en solution pour que IK soit exempt des impuretés citées plus haut. Les concentrations qui conviennent le mieux pour la double décomposition sont CO_3K_2 2 m et I_2Fe 0,4-0,5 m. Il est avantageux d'opérer à l'ébullition pendant 5-10 minutes. Dans la solution dite de I_3Fe_3 il est probable que l'on se trouve en présence d'un mélange équimoléculaire de solutions de I_2Fe et I_6Fe_2 , en équilibre:



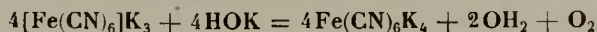
G. LAPLACE.

Contribution à l'étude des sulfures, séléniures et tellurures des métaux alcalins; KLEMM W., SODOMANN H. et LANGMESSER P. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 281-304). — Préparation des sulfures, séléniures et tellurures de sodium, potassium, rubidium et césium par synthèse au sein de l'ammoniac liquide; détermination de leur densité par la mesure de leurs constantes réticulaires aux rayons X. L'analyse thermique du système sélénum-potassium a mis en évidence l'existence de 5 composés binaires. Etude magnétique des polysulfures, polyséléniures et polytellurures des mêmes métaux.

A. MORETTE.

Note sur l'action de solutions alcalines concentrées sur le ferricyanure de potassium; BARNES

E. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 308-309). — La réaction principale est:



M. GRANDPERRIN.

Sur la décomposition thermique des chromates d'ammonium; FISCHBECK K. et SPINGLER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 209-224). — Etude cinétique, détermination de la période d'induction, recherche de l'influence de la température sur la vitesse de décomposition. Aucun équilibre ne s'établit; il y a initialement départ d'ammoniac, puis oxydation du cation par l'anion et la réaction se poursuit par autocatalyse.

A. MORETTE.

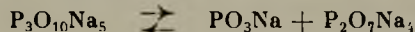
Sur les hydrates du tellurate neutre de sodium; FOUASSON F. (*C. R.*, 1939, **208**, 2077-2079). — Des mesures conductimétriques faites au cours de la précipitation du tellurate de Na, il ressort que le premier composé qui se dépose est un tétrahydrate $TeO_4Na_2 \cdot 4OH_2$, stable en présence d'un excès d'acide, et qui se transforme en présence d'un excès de soude en bihydrate $TeO_4Na_2 \cdot 2OH_2$.

Y. MENAGER.

Phosphate trisodique-fluorure de sodium; MASON C. W. et ASHCRAFT E. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 768-774). — On a attribué à tort la formule $PONa$, $10OH_2$ aux cristaux octaédriques caractérisés dans la fabrication de PO_4Na_3 . Il s'agit en réalité du sel double $FNa \cdot 2PO_4Na_3 \cdot 19OH_2$. Il suffit d'une teneur de l'ordre de 0,1 0/0 de FNa pour donner naissance à ce sel double.

L. SAUVE.

Sur les polyphosphates de sodium; ANDRESS K. R. et WÜST K. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 196-204). — Etude de l'équilibre



aux températures supérieures à 650° C. Il se forme vraisemblablement un complexe.

A. MORETTE.

Préparation électrolytique d'arséniate de sodium; LÖWENSTEIN L. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 29-33). — L'oxydation électrolytique de l'arsénite de sodium en arséniate de sodium a déjà été étudiée mais il n'en est résulté aucun progrès commercial. Cela est attribué au prix de revient élevé de fabrication des cellules, et, principalement, au rendement assez faible en courant électrique. Si l'on ne prend pas de grandes précautions, le produit est souillé par de l'arsénite non oxydé. On étudie le procédé Lloyd et Kennedy de préparation de l'arséniate de sodium en vue de déterminer la cause de ce faible rendement. Un rendement de 98 0/0 en courant peut être obtenu dans une nouvelle cellule à diaphragme opérant sous 2,2 V. avec une température d'électrolyte de 70° C, l'anolyte circulant continuellement à travers un réservoir de cristallisation à 20° C où se sépare l'arséniate de sodium, et les eaux-mères retournant au compartiment anodique de la cellule. On ajoute 1,6 0/0 de $Cr_2O_7Na_2$ à l'anolyte.

G. LAPLACE.

Préparation et identification de trois molybdotellurates alcalins; WOOD S. R. et CARLSON A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1810-1812). — Préparation et analyse des molybdotellurates suivants: $6MoO_3 \cdot TeO_3 \cdot 3ORb \cdot 6OH_2$, $6MoO_3 \cdot O_3Fe$, $3OCS_2$, $7OH_2$ et répréparation du molybdotellurate de sodium (décrit par Thomsen). Les molybdotellurates alcalins ont la formule générale suivantes: $6MoO_4 \cdot TeO_3 \cdot 3OM \cdot nOH_2$ ou, en formule coordinative; $[Te(MoO_4)_6]M_6 \cdot nOH_2$.

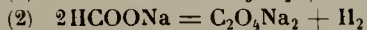
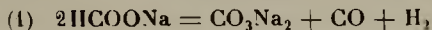
M^{me} M. E. RUMPF.

Recherches sur les polyborates. I. Borates alcalins

ins; FERRARI A. et MAGNANI A. (*Gazz. Chim Italiana*, 1939, **69**, 275-284). — Les auteurs ont préparé les métaborates de K, Rb et Cs, les tétraborates de K, Rb, Cs et NH_4 et les décaborates de K, Rb et NH_4 . La détermination de la composition de ces composés montre qu'ils peuvent être représentés par la formule générale : $\text{M}_n\text{B}_{2n}\text{O}_{3n+1} + n + 2 \text{OH}_2$. On peut interpréter cette formule en admettant que ces borates dérivent d'acides polyboriques de composition $\text{H}_2\text{B}_{2n}\text{O}_{3n+1} + n \text{OH}_2$. Les auteurs discutent le cas de quelques exceptions apparentes. — **II. Borates de tétraalcoylammonium;** FERRARI A. et PARETI G. (*Ibid.*, p. 284-290). — La préparation des tétraborates de tétraméthyl- et de tétraéthylammonium à l'état pur est impossible à cause de la très grande solubilité de ces composés. La méthode employée par Milbauer pour obtenir le tétraborate de tétraméthylammonium ne conduit pas à la formation de ce composé mais à celle du décaborate. Les décaborates de tétraméthyl-, de triméthylethyl-, de diméthyl-diéthyl-, de méthyltriéthyl- et de tétraéthylammonium ont été préparés. Ils correspondent à la formule $[(\text{R})_4]_n\text{B}_{10}\text{O}_{16} + 4 \text{ ou } 5 \text{ OH}_2$. Cette composition exclue pour l'acide décaborique (ou pentaborique) la formule $\text{H}[(\text{HO})_2\text{BO}]_5\text{B}$ attribuée par Menzel à cet acide tandis que le degré d'hydratation 5 s'accorde avec la formule générale $\text{B}_{2n}\text{O}_{3n+1} + n \text{OH}_2$ attribuée par Ferrari aux acides polyboriques. Détermination de la solubilité à 16° des décaborates de tétraméthyl- (0,1195 molécule par litre de solution) et de tétraéthylammonium (0,2593 molécule par litre de solution).

M. MARQUIS.

Recherches sur la formation du carbonate et de l'oxalate de sodium par la décomposition thermique de formiate de sodium et sur le mécanisme de la réaction. I; TAKAGI S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 625-631). — Le point de fusion de formiate de sodium est de 280° C. Les réactions (1) et (2) commencent respectivement à 308° et à 353-426°.



La vitesse de décomposition en atmosphère d'azote est la même que dans l'oxygène. Les hydrates de HCOONa se transforment en sel anhydre à 126° C.

K. YAMASAKI.

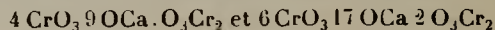
Sur la cristallisation des métaphosphates vitreux de sodium et de calcium; PARIS R. et BOULLÉ A. (*C. R.*, 1939, **209**, 223-225). — Ces verres, dont la préparation a été décrite antérieurement (*ibid.*, 1935, **200**, 658; 1936, **202**, 1434) ont été soumis à trois séries d'expériences 1° analyse thermique différentielle fixant le point de ramollissement et le début de cristallisation; 2° tracé de la courbe de ramollissement; 3° détermination de la vitesse de cristallisation en fonction de la température. Les résultats exposés permettent de préciser les conditions de cristallisation et font ressortir que le début de ramollissement des produits vitreux coïncide avec la limite inférieure de cristallisation.

Y. MENAGER.

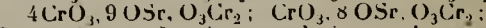
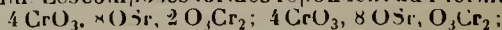
Sur un phosphidure de calcium ammoniacal; LEGOUX C. (*C. R.*, 1939, **209**, 47-49). — L'action de PH_3 gazeux sur une solution de Ca dans un grand excès de NH_3 liquide à -70° donne, avec dégagement d'hydrogène, un précipité blanc microcristallin constitué par un phosphidure de Ca ammoniacal, $(\text{PH}_3)_2\text{Ca} \cdot 6 \text{NH}_3$, très peu soluble dans NH_3 liquide, spontanément inflammable à l'air et possédant une tension de dissociation en NH_3 de 16 mm de Hg à 0°. Si l'on tire les gaz à la trompe sous cette tension fixe, le composé perd 4 NH_3 , en laissant une poudre amorphe blanche $(\text{PH}_3)_2\text{Ca} \cdot 2 \text{NH}_3$, de tension inappréciable, spontanément inflammable à l'air.

Y. MENAGER.

Réactions des chromates aux températures élevées. IV. Décomposition des mélanges de chromate de calcium et de carbonate de calcium; ATHAVALE V. T. et JATKAR S. K. K. (*J. of the Indian Institute of Science*, 1938, **21 A**, 119-129). — La décomposition des mélanges de CrO_3Ca et de CO_3Ca en proportions données a été effectuée dans le vide. Elle a révélé, par rapport à la décomposition de CrO_3Ca seul, deux phases supplémentaires : les formules des deux composés formés sont respectivement



Les tensions de vapeur de ces composés ont été mesurées et leurs chaleurs de décomposition calculées. Comme le second possède une tension de dissociation relativement basse, une addition de craie telle que le rapport Cr : Ca soit de 1 : 1,6-1,9 est recommandée dans les fours à chromate fonctionnant à plus de 1100°. — **V. Décomposition du chromate de strontium;** *Id.* (*ibid.*, p. 159-167). — Les essais de décomposition de CrO_3Sr confirment les résultats obtenus avec CrO_3Ca . Les phases correspondent à des décompositions de 50, 66,6 et 75 0/0 et sont stables respectivement dans les intervalles de température 93-1200°, 1225-1300° et 1325-1450° sous une pression de 0,2 mm. Les composés formés répondent aux formules :



$2 \text{CrO}_3 \cdot 8 \text{OSr} \cdot 3 \text{O}_3\text{Cr}_2$; le second n'a pas de correspondant dans la décomposition de CrO_3Ca . Les tensions de vapeur ont été mesurées et les chaleurs de décomposition calculées. On donne un schéma général de la décomposition de CrO_3Sr . — **VI. Décomposition de mélanges de chromate de strontium et de carbonate de strontium;** *Id.* (*ibid.*, p. 179-183). — Les résultats sont parallèles à ceux que donne la décomposition des mélanges de CrO_3Ca et CO_3Ca : on retrouve deux phases additionnelles pour des décompositions de 33,3 et de 40 0/0, avec des produits de formules $4 \text{CrO}_3 \cdot 8$ (et 9) $\text{OSr} \cdot \text{O}_3\text{Cr}_2$ et $6 \text{CrO}_3 \cdot 17 \text{OSr} \cdot 2 \text{O}_3\text{Cr}_2$. La dissociation des mélanges de CrO_3Sr et CO_3Sr commence par un dégagement simultané de CO_2 et O_2 dans le rapport 2 : 1, et à une température inférieure à celle que requiert la dissociation de chacun des composés pris seul. La réaction entre eux est plus intense qu'entre les sels de Ca, ce qui explique la préférence accordée à CO_3Sr par rapport à la craie dans l'industrie des chromates.

Y. MENAGER.

Sur la déshydratation du sulfate double de magnésium et de potassium; DEMASSIEUX N. et FEDOROFF B. (*C. R.*, 1939, **208**, 1581-1583). — L'hexahydrate $(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6 \text{OH}_2$ donne par perte d'eau un tétrahydrate stable approximativement entre 90° et 120°, puis un bihydrate stable entre 148 et 155°, enfin à 170° environ le sel anhydre. La formation d'un tétrahydrate distingue ainsi le sel de Mg et K de tous les autres hexahydrates doubles (Cu, Co, Ni) étudiés précédemment.

Y. MENAGER.

Sur la décomposition du carbonate neutre et du carbonate basique de magnésium en milieu aqueux à l'ébullition; OLIVERIO A. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**, 378-383). — L'auteur étudie la décomposition en milieu aqueux à l'ébullition de $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3 \text{OH}_2$, de la magnésite naturelle et des carbonates basiques $4 \text{OMg} \cdot 3 \text{CO}_2 \cdot 5 \text{OH}_2$ et $4 \text{OMg} \cdot 4 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{OH}_2$ (échantillons préparés par lui et échantillons commerciaux). La vitesse de la décomposition est la même pour tous ces composés et ceci peut être attribué au fait qu'il s'agit d'une décomposition hydrolytique du carbonate de Mg. Cette décomposition a une grande importance dans la préparation du carbonate basique de Mg.

M. MARQUIS.

Sur le carbonate basique de magnésium; OLIVERIO A. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**, 383-389). — L'auteur étudie l'influence de la température et du rapport $\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{SO}_4\text{Mg}$ dans la préparation du carbonate basique de Mg. En opérant entre 70-80°, on obtient des produits dont la composition peut être approximativement exprimée par la formule $4\text{OMg} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{OH}_2$, étant donné que, par chauffage en milieu aqueux, ce composé se transforme en oxyde, on obtient des produits de plus en plus riches en OMg en prolongeant le chauffage et en élevant la température.

M. MARQUIS.

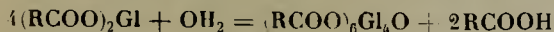
Les phases intermédiaires apparaissant au cours de la formation du titanate de magnésium dans l'action de l'oxyde de titane sur la magnésie à l'état solide; JANDER W. et LEUTHNER G. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 57-75). — Recherches sur le système OMg-TiO_2 au-dessous de 1200° par l'étude de son action catalytique sur la combustion de l'oxyde de carbone et sur la dissociation du protoxyde d'azote, de son pouvoir adsorbant, de sa solubilité et par l'examen aux rayons X. Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence d'un composé défini en dehors d'un métatitanate.

A. MORETTE.

Sur les rapports du glucinium avec les métaux alcalino terreux. IV. Sur la formation de sulfates doubles de glucinium et d'ammonium; BECKMANN U. et AUSEL W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 179-195). — Etude du système $\text{SO}_4\text{Gl-SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{OH}_2$ par la méthode des restes entre 0° et 100°. Détermination des isothermes à 25°, 50°, 60°, 75°, 85°, 99°,5; les phases solides suivantes ont été mises en évidence: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$; $\text{SO}_4\text{Gl} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{OH}_2$; $\text{SO}_4\text{Gl} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4\text{Gl} \cdot 4\text{OH}_2$; $\text{SO}_4\text{Gl} \cdot 2\text{OH}_2$.

A. MORETTE.

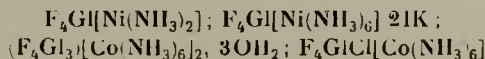
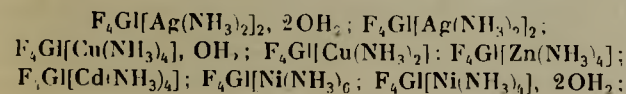
Réactions du chlorure de glucinium. Sels organiques normaux et basiques du glucinium; FEILD G. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1817-1822). — Description d'une préparation de Cl_2Gl en chauffant à 550° C de l'oxyde de glucinium avec Cl_2 dans un courant de Cl_2 , l'oxyde étant préparé à partir du nitrate. Préparation de sels organiques par réaction de Cl_2Gl sur divers acides organiques en solution benzénique ou toluénique; même procédé avec les anhydrides d'acides. On a préparé ainsi les formiate, acétate, propionate, benzoate et *o*-chlorobenzoate normaux de Gl et les acétate, propionate, butyrate *n*, benzoate et *o*-chlorobenzoate basiques, le sel basique se forme à partir du sel anhydre par hydrolyse:

M^{me} M. E. RUMPF.

Carbonate neutre et carbonates basiques de glucinium; VENTURELLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 73-85). — Préparation et étude de quelques carbonates basiques de glucinium. Ces substances ne présentent aucun caractère permettant de les classer comme des composés définis; on peut les considérer comme des mélanges de carbonate neutre et d'hydroxyde. Le composé $\text{CO}_3\text{Gl} \cdot 4\text{OH}_2$ a été étudié aux rayons X.

J. M. MARQUIS.

Les fluoglucينات et leurs analogies avec les sulfates. II. Les fluoglucينات des métaux lammines; RAY N. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 165-171). — Au cours de recherches sur les analogies entre les fluoglucينات et les sulfates, on a préparé les complexes suivants:



Ils sont analogues aux composés dans lesquels le radical F_4Gl est remplacé par le radical SO_4 .

A. MORETTE.

Sur les phosphates basiques de glucinium et de zinc; SANFOURCHE A. A. (*C. R.*, 1939, **209**, 107-109). — Les méthodes qui fournissent les hydroxyapatites de Li, Ca Sr et Mg n'ont pu être appliquées dans le cas de Gl et Zn. En traitant par HONa 0,1 *n* à l'ébullition un phosphate $(\text{PO}_4)_2\text{Gl}_3$, aq., on a obtenu un précipité microcristallin; l'analyse a montré qu'il s'agit d'un sel double $(\text{PO}_4)_2\text{Gl}_3 \cdot 2\text{HONa}$, aq., dont l'eau, entièrement éliminée avant 500°, n'est pas de constitution. La même méthode, appliquée au phosphate de Zn, semble conduire à un orthophosphate tetrabasique de Zn et Na, souillé d'hydroxyde de Zn. Y. MENAGER.

Préparation de carbonate neutre de zinc CO_3Zn oxydes actifs. CXII. HÜRTIG G. F., ZÖRNER A. et HNEVKOVSKY O. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 31-41). — On obtient CO_3Zn cristallisé identique au produit naturel en précipitant la solution d'un sel de Zn par une solution de bicarbonate de sodium saturée de CO_2 , en opérant à basse température et en laissant reposer le précipité. Etude aux rayons X de divers échantillons.

H. WAHL.

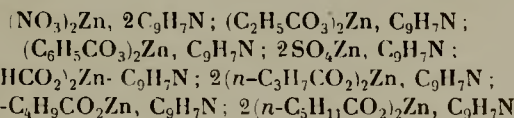
Sur la dissociation thermique du carbonate de zinc; ROSE A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1914-1916). — La dissociation de la smithsonite CO_3Zn donne lieu, comme celle de la calcite, à un équilibre univariant entre CO_2 et deux phases solides; mais le cristal, au lieu de s'effriter, garde une certaine cohésion, et les grains de OZn formés sont orientés. L'étude du phénomène aux rayons X montre qu'il se forme à la surface du cristal une couche d'oxyde en grains très petits qui ralentit d'abord le départ de CO_2 ; puis la dissociation s'accélère par suite du grossissement de ces grains et la formation de fissures favorisée par leur orientation.

Y. MENAGER.

Le système $\text{OZn-ONa}_2\text{-OH}_2$; SCHOLDER R. et HENDRICH G. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 76-92). — Etablissement des isothermes d'équilibre du système $\text{OZn-ONa}_2\text{-OH}_2$ à 20°, 30°, 40°, 100° en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium. A 20°, les composés stables observés sont: OZn , $[\text{Zn}(\text{OH}_3)]\text{Na}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$.

A. MORETTE.

Composés des sels de zinc et de la quinoléine; TSING-LIEN CHANG. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 205-208). — Préparation et description d'un certain nombre de composés de sels de zinc et de quinoléine:



A. MORETTE.

Sur la préparation du carbure d'aluminium; CRESPI GHERZI R. A. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 1937, **12**, 37-41). — Méthode basée sur le fait que Cl_3Al détermine au rouge sombre la combustion de Al en poudre dans un courant de CO ou de CO_2 , avec production de C_3Al_4 , selon l'équation:



On part d'Al et de Cl_3Al très purs. Le mélange CO-CO_2 préparé par action de SO_4H_2 sur $(\text{COOH})_2$, sèche sur SO_4H_2 , passe sur deux nacelles de porcelaine placées dans un tube réfractaire et contenant respectivement Cl_3Al et Al chauffés au rouge sombre. Cl_3Al se subli-

mant passe avec CO et CO₂ sur Al au rouge sombre, en provoquant la réaction. Le produit obtenu est un mélange de C₃Al₄ et de Al.

G. LAPLACE.

Essais d'isolement d'un carbonate d'aluminium; GORSDENIS O. et FRITZ R. (*C. R.*, 1939, 209, 313-314). — La précipitation d'une solution de l₃Al par une solution de CO₃K₂ a été faite en projetant l'un contre l'autre deux jets finement pulvérisés des solutions refroidies à 0°; le produit formé était ensuite soumis à des lavages répétés au glycol et à l'alcool absolu. Les auteurs ont obtenu ainsi un sel double, de formule (CO₂)₂.5O₃Al₂.CO₃K₂.4OH₂, qui semble provenir après hydrolyse de (CO₂)₃Al₂.CO₃K₂.5OH₂. Chauffé, le composé ne perd son CO₂ qu'à 120-130°; il s'hydrolyse au contact de matières organiques, instantanément lorsqu'il est souillé d'eaux-mères, très lentement lorsqu'il est bien propre et sec. Y. MENAGER.

Sur le silicofluorure d'aluminium; SANFOURCHE A. A. et KRAPIVINE A. (*C. R.*, 1939, 208, 2080-2082). — Le silicofluorure d'Al, préparé en solution par Sainte-Claire Deville (action de SiF₆H₂ sur l'alumine ou le kaolin) n'avait pu être encore obtenu à l'état solide. On y a réussi en traitant une solution de silicofluorure de Pb par le sulfate d'aluminium strictement neutre. On obtient des cristaux homogènes, très solubles dans l'eau, de formule (SiF₆)₃Al₂.9OH₂, qui perdent leur eau de cristallisation de 300° à 500° en devenant opaques et en se transformant en hexahydrate, puis se décomposent de 500° à 1000° avec dégagement de F₄Si et de FH.

Y. MENAGER.

Le silicofluorure d'aluminium; Préparation à l'état solide et propriétés; SANFOURCHE A. A. et KRAPIVINE AL. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1690-1696).

Ammoniacates de trifluorures de gallium et d'indium; KEEMM W. et KILIAN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 93-96). — Bibliographie des ammoniacates des fluorures. Cas du gallium et de l'indium; description des composés: F₃Ga.3NH₃ et F₃In.3NH₃.

A. MORETTE.

Nouveaux composés du gallium. III. Préparation et résolution en leurs isomères optiques de composés oxalato-complexes du gallium; NEOGI P. et DUTT N. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, 15, 83-86). — L'auteur décrit la préparation de plusieurs complexes du gallium avec les oxalates et la résolution de ces sels en leurs isomères optiques réalisée au moyen de la strychnine. Sels alcalins de l'acide trioxalato-gallium: [Ga(C₂O₄)₃](Me)₃ avec Me = NH₄, K, Na; forme *d* du sel de K, [α]_D²⁰ = +16°,5, [M]_D²⁰ = 83°,3; forme *d* du sel de NH₄, [α]_D²⁰ = +15°,5, [M]_D²⁰ = +68°,5, *l*-galliumtrioxalate de strychnine (action du nitrate de strychnine sur le sel de NH₄ l-(Ga(C₂O₄)₃)(HC₂₁H₂₂O₂N₂)₃, [α]_D²⁰ = 15°,5, [M]_D²⁰ = -242°; *d*-galliumtrioxalate de *l*-strychnine, [α]_D²⁰ = +29°, [M]_D²⁰ = +140°. Les formes actives des sels alcalins se racémisent assez rapidement.

(Anglais.) Y. MENAGER.

Sur les cobalticyanures des terres rares: préparation et propriétés magnétiques; KARAN-TASSIS T., VASSILIADIS C. et PERAKIS N. (*C. R.*, 1939, 208, 1720-1721). — En faisant agir le cobalticyanure de K sur les chlorures ou les nitrates des terres rares en solution, on a préparé des cobalticyanures [Co(CN)₆]M, où M trivalent était La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb ou Yt. Ils sont anhydres, peu solubles dans l'eau et dans ClH. Leurs propriétés magnétiques ont été déterminées par la méthode d'attraction dans un champ non uniforme, et la note donne un tableau de résultats de ces mesures.

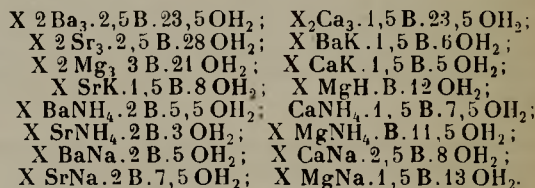
Y. MENAGER.

Sur les halogénures de l'europium bivalent; KLEMM W. et DÖLL W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 233-238). — Préparation et étude des propriétés magnétiques de F₂Eu, Cl₂Eu, Br₂Eu, I₂Eu. A. MORETTE.

Les sels d'europium; Mc COY H. N. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2455-2456). — L'auteur a préparé les sels d'Eu⁺⁺ suivants: formiate, acétate, propionate, oxalate, malonate, succinate, lactate, tartrate, maléate, fumarate, monochloracétate, trichloracétate, pyruvate, citrate, furoate, benzoate, picrate, salicylate, cinnamate, benzylate, *m* nitrobenzènesulfonate, *p*-toluène-sulfonate, sulfite acide, iodate, carbonate. D'autre part, il donne une méthode de dosage des sels d'Eu⁺⁺: on ajoute à la solution de sels d'Eu⁺⁺ une solution de sulfate ferrique et on titre SO₄Fe formé en quantité équivalente à la quantité de sels européens oxydés.

M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Composés d'hexaméthylène-tétramine et de sels simples et doubles de l'acide cobalticyanhydrique; nature de l'affinité résiduelle; GHOSH B. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, 15, 305-310). — Etude de la capacité d'union des cobalticyanures à des molécules d'eau lors de l'introduction de l'urotropine dans les cobalticyanures. Cette capacité s'accroît pour les cobalticyanures simples et décroît pour les doubles. Ces anomalies seraient attribuables aux altérations du champ électrique autour de l'ion complexe. Nouveaux composés préparés en désignant [Co(CN)₆] par X et (CH₂)₆N₄ par B:

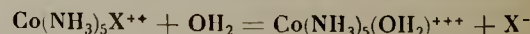


M. GRANDPERRIN.

Cobaltinitrites des métaux bivalents; FERRARI A. et COGHI L. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, 69, 3-10). — Les auteurs ont préparé les cobaltinitrites de Pb et de Ba et ont étudié leur structure. Les résultats obtenus mettent en évidence l'étroite analogie qui existe entre les réseaux de ces composés et ceux des cobaltinitrites monovalents. On peut passer du réseau des premiers à celui des seconds en laissant inoccupée la moitié des positions dans lesquelles se trouvent les cathions monovalents. De cette analogie et de la structure établie, il résulte que l'eau contenue dans les cobaltinitrites de Pb et de Ba est de nature zéolithique. Les auteurs n'ont pas pu préparer le cobaltinitrite de Sr par double décomposition entre le cobaltinitrite de Na et (NO₃)₂Sr ni le cobaltinitrite de Cd par la méthode décrite par Ogburn. Il est impossible d'obtenir à partir des cobaltinitrites bivalents, des cobaltinitrites mixtes.

M. MARQUIS.

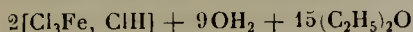
Les sels de cobaltihexammine de l'acide molybdo-12-phosphorique; HORAN H. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2022-2025). — On a étudié les compositions des sels de cobaltihexammine et cobaltipentammine de l'acide molybdo-12-phosphorique. On constate d'abord la réaction:



puis l'ion trivalent réagit avec le molybdophosphate. Les compositions du molybdophosphate de cobaltihexammine et de cobaltipentammine sont tout à fait analogues. Il semble possible d'employer le chlorure de cobaltihexammine comme réactif pour le dosage des phosphates.

M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Un composé moléculaire de Cl_2Fe extrait par l'éther en solution chlorhydrique; KATO S. et ISHII R. (*Scient. Papers. Tokyo*, 1939, **36**, 82-96). — Etude du composé extrait par l'éther d'une solution chlorhydrique de perchlore de fer. Pour une concentration 7 fois normale en acide, on obtient la quantité maximum de ce corps. Soit par voie chimique, soit par l'examen des spectres d'absorption on est conduit à lui attribuer la formule :



Essai d'une représentation spatiale de la molécule.

A. MORETTE.

Sur une nouvelle modification du bioxyde de manganèse; GLEMSEY O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1879-1881). — L'auteur indique trois méthodes de préparation du bioxyde de manganèse hydraté. Par MnO_4K et $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$, par SN_4Mn et MnO_4K , ou par décomposition de MnO_4K . Les trois produits obtenus chauffés à 400° répondent aux formules $\text{MnO}_{1,93}$, $\text{MnO}_{1,84}$ et $\text{MnO}_{1,76}$. Par chauffage en tube de quartz, à 800° en présence de déshydratants et traitement à l'ébullition par NO_3H les trois produits ont pour formule: $\text{MnO}_{1,97}$. L'examen aux rayons X révèle l'existence d'une nouvelle modification de bioxyde de manganèse que l'auteur appelle γ . MnO_2 .

A. LAVASTE.

Tension de dissociation des hydrates. VIII. Tension de vapeur de $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot \text{OH}_2$; SANO K. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 366-368). — Tension de dissociation de $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 0,9\text{OH}_2$, Cl_2Mn . Les $0,56\text{OH}_2$ et de $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 0,38\text{OH}_2$ sont mesurées entre $443,1$ et $19,8^\circ$. Les résultats numériques sont exprimés par

$$\log p_{\text{OH}_2} (\text{mm.}) = \frac{-3355,168}{T} + 9,629.$$

L'existence de $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot \text{OH}_2$ est confirmée. K. YAMASAKI.

Sur quelques hydrates du sulfate manganéux; PERREU J. (*C. R.*, 1939, **209**, 167-169). — La déshydratation de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4 \text{OH}_2$ a été réalisée soit à l'étuve au-dessus de 100° , soit dans le vide sulfurique à froid. Les mesures des tensions de dissociation des deux séries de produits ainsi obtenues fournissent un graphique ne comportant qu'un seul palier qui correspond au monohydrate $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{OH}_2$. Les produits voisins de la composition d'un sulfate à 2 ou 3 OH_2 ne sont pas des hydrates définis, mais des mélanges d'hydrates, ce que vérifie leur examen radiographique. — Id. (*Ibid.*, 1939, **209**, 310-313). — L'étude calorimétrique, radiographique et magnétique des hydrates du sulfate manganéux, dont la Note donne les résultats numériques et graphiques, confirme les conclusions déjà fournies par les mesures de tensions de vapeur (*ibid.*, 1939, **209**, 167), à savoir que les seuls hydrates définis sont le tétrahydrate $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4 \text{OH}_2$ et le monohydrate $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{OH}_2$, celui-ci existant sous deux formes isomères obtenues ensemble dans la déshydratation du tétrahydrate.

Y. MENAGER.

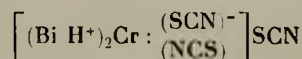
Déshydratation du sulfate de manganèse à 7 mol./g. d'eau par voie aqueuse. Hydrates intermédiaires; ROHMER R. (*C. R.*, 1939, **209**, 315-317). — La méthode de déshydratation des sels par voie aqueuse, décrite précédemment (*Ann. Chim.*, 1939, **11**, 611) a été appliquée à l'heptahydrate $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7 \text{OH}_2$. Les différentes phases rencontrées dans cette étude sont les hydrates à 5, 4, 2 et 1 molécules d'eau. La Note donne la courbe des solutions saturées en fonction de la température et les caractéristiques des points remarquables. Ces phénomènes de déshydratation au sein de l'eau présentent une étroite analogie avec ceux qui ont été

observés sur SO_4Ni et SO_4Co , mais sont plus curieux dans le cas de SO_4Mn parce qu'ils se passent à une température encore inférieure. M. MENAGER.

Quelques propriétés chimiques de l'élément 43. II; PERRIER C. et SEGRÉ E. (*Atti Lincei*, 1938, **28**, 579-581). — L'extraction du 43 du molybdène bombardé par des deutons a été réalisée en faisant bouillir le molybdène avec NH_3 dilué. La solution renferme la majeure partie de l'activité, c'est-à-dire le 43 et seulement une très petite quantité de Mo. La précipitation du 43 par les sulfures est complète dans une solution de ClH 0,4 n à 0,5 n. Dans une solution de ClH 10 n, il ne se précipite plus qu'une petite quantité de 43. Des essais ont été faits pour la séparation du 43 d'avec le rhénium par cristallisation fractionnée du perrhénate de K. Il n'y a pas de séparation très nette.

M. MARQUIS.

Complexe de la biguanidine avec les métaux trivalents. II. Chrome biguanidine; RAY P. et GHOSH N. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 317-352). — Après les sels d'acides simples (Id., *ibid.*, 1937, **14**, 670) les auteurs étudient les sels d'acides minéraux complexes et de la base chrome-III tris-biguanidine = X (biguanidine = di-iminobiuuret). Les sels des triacides forment des cristaux bien définis, peu solubles. Ceux des diacides contiennent un anion étranger additionnel. *Ferricyanure*: $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{X}$; *cobaltcyanure*: $\text{Co}(\text{CN})_6\text{X}$; *chromithiocyanate*: $\text{Cr}(\text{SCN})_6\text{X}$; *cobaltnitrite*: $\text{Co}(\text{NO})_2\text{X}$; *chloronitro prussiate*: $\text{Cl}(\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5)\text{X}$; *hydroxy-mercure-iodure*: $(\text{I}_2\text{Hg})_2[\text{X}]\text{OH}$; *chloro-bismuthi-iodure*: $(\text{I}_2\text{Bi})_2[\text{X}]\text{Cl}$. — III. **Chrome-phényl-biguanidines;** Id. (*Ibid.*, p. 350-352). — Avec la phénylbiguanidine $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, le métal est lié à l'azote contigu au groupe phényle par une liaison de coordination et par covalence à l'azote cétiminé le plus éloigné de ce groupe. En effet, le complexe formé avec Cr donne un hydroxyde stable, un carbonate et des sels qui, dans l'eau, se dissocient sans hydrolyse comme les sels de NH_3 correspondants et non comme ceux d'aniline, ce qui pourrait s'attendre de l'intervention de la nature des liaisons. *Hydroxyde de chrome-III-tri-phényl-biguanidine*, cristaux roses, d'abord solubles dans l'alcool, puis y devenant insolubles (lente polymérisation?); *chlorhydrate*, *bromhydrate*, *iodhydrate*, *nitrate*, *chromate*, *sulfate*. IV. **Chrome bis-biguanidines;** RAY P. et SAHA H. (*Ibid.*, p. 353-358). — Les complexes précédents subissent en solution aqueuse une hydrolyse graduelle qui se manifeste par la libération d'une molécule de biguanidine et la formation d'une nouvelle série de cations complexes bivalents contenant un radical OH et une molécule d'eau. *Sulfate de chrome-III hydroxy-aquo-bis-biguanidine*, *chlorhydrate*, *bromhydrate*, *iodhydrate*, *nitrate*, *thiosulfate*, *chromate*, *camphosulfonate*, *hydroxyde*. — V. **Thiocyanates de chrome biguanidines;** Id. (*Ibid.*, p. 633-638). — L'addition de thiocyanate d'ammonium à une solution aqueuse d'hydrate de chrome-tris-biguanidine provoque la précipitation d'hydroxy-thiocyanate de Cr-III-tris-biguanidine fortement alcalin. L'eau-mère dépose ensuite des cristaux rouges d'un complexe chromique à 2 molécules de biguanidine et à 3 radicaux thiocyaniques qui doit se représenter par :



où l'un des radicaux thiocyanique du cation complexe est en réalité un anion coordonné au chrome par son azote. Ce composé s'hydrolyse progressivement en dérivés aquo et diaquo. Préparation et propriétés du *trinitrate de Cr-III-bis-biguanidine* et de ses dérivés diaquo, du tri-thiocyanate de Cr-III-tris-biguanidine et

du di-thiocyanate de Cr-III-hydroxy-aquo-bis-biguanidine.
M. GRANDPERRIN.

Etude sur la bauxite de l'Inde. I. Chrome et vanadium; GANGULI S. C. et DAS-GUPTA J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 243-244). — Examen de 15 échantillons : O_3Cr_2 : 0,025 à 0,160 0/0 ; V_2O_5 : 0,028 à 0,125 0/0.
M. GRANDPERRIN.

Sur la préparation du bihydrate $MoO_3 \cdot 2OH_2$ et sa cryoscopie en solution aqueuse; MURGIER M. et DOUCET V. (*C. R.* 1939, **208**, 1585-1586). — Mise au point d'une préparation du bihydrate $MoO_3 \cdot 2OH_2$; elle permet de l'obtenir très rapidement et d'éviter la formation de molybdates acides. La cryoscopie du produit ainsi préparé, faite avec l'appareil précédemment décrit (*Ibid.*, 1939, **208**, 577), fournit une courbe identique, dans la limite des concentrations utilisées, à la courbe obtenue à partir de l'acide molybdique soluble. Si l'on admet pour celui-ci une dissociation en trois ions, les solutions étendues de bihydrate doivent renfermer l'acide $Mo_4O_{13}H_2$.
Y. MENAGER.

Etude des periodates de cuivre; BAHL R. K. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 269-272). — $IO_3Cu \cdot H_2O$ ou $I_2O_{11}Cu_2 \cdot OH_2$ (à partir de CO_2Cu et d'acide paraperiodique, ou du paraperiodate de $Na + SO_4Cu$) poudre cristalline vert jaune; $(IO_6)_2Cu_3 \cdot 7OH_2$ [$(CH_3COO)_2Cu$ + solution diluée d'acide paraperiodique], poudre vert foncé. Il n'y a pas déshydratation du 1^{er} sel à 120°; le 2^o se déshydrate à 74° en $(IO_6)_2 \cdot 5OH_2$; la tension de vapeur de l'heptahydrate à 74° est de 5 mm. celle du pentahydrate de 3 mm. M. GRANDPERRIN.

Sur les hydrates d'oxyde cuivrique; BINDER O. (*C. R.*, 1939, **208**, 1995-1998). — L'étude de la déshydratation de $OCu \cdot OH_2$ a été reprise en mettant en évidence les phénomènes endothermiques caractéristiques d'un départ d'eau : la courbe d'analyse thermique différentielle ne révèle qu'un seul crochet très accentué, coïncidant avec la destruction du réseau cristallin. Parmi toute la série d'hydrates signalés, il ne faut donc retenir comme composé défini que le seul monohydrate microcristallisé et stable.
Y. MENAGER.

La tension de dissociation du pentadéutérate et du tridéutérate du sulfate de cuivre; SCHA-CHERL F. et BEHOUNEK O. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 57-69). — Les tensions de dissociation de $SO_4Cu \cdot 5OD_2$ et $SO_4Cu \cdot 3OD_2$ ont été déterminées par la méthode tensimétrique entre 20° et 60°. Les valeurs obtenues satisfont aux équations :

$$\log_{10} p = 11,176 - \frac{3086,98}{T} \quad \text{et} \quad \log_{10} p = 18,625 - \frac{2956,88}{T}$$

Ces résultats sont comparés avec ceux d'autres auteurs. (Anglais.)
M. MARQUIS.

Nitrate de cuivre; JUZA R. et HAHN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 172-178). — Préparation du nitrate de cuivre NCu , par chauffage du fluorure F_2Cu dans un courant d'ammoniac à 280°. Sa densité est 5,84. Il se décompose spontanément quand on le chauffe vers 450° dans le vide. Etude de quelques-unes de ses propriétés chimiques.
A. MORETTE.

Orthophosphate de plomb cristallisé. ROEHL E. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2249). — L'auteur a obtenu des cristaux de 2 mm. de long en fermant un tube contenant une solution à 1 0/0 de PO_4Na_2H par une membrane en cellophane et en l'immergeant ensuite dans une solution légèrement acide à 0,2 0/0 de $(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3OH_2$. Les cristaux sont des prismes uniaxes, hexagonaux, doués d'une forte biréfringence.
M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Réduction des ions argent par l'hydroxylamine; JAMES T. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2379-2383). — La réaction entre $Ag^+ + NH_2OH$ est catalysée par Ag et Au colloïdaux. La vitesse de formation de Ag est égale à la vitesse du dégagement de N_2 . La réaction catalysée par Au colloïdal est plus lente que la réaction catalysée par Ag pour le début; puis les particules d' Au se recouvrent d' Ag et la réaction se poursuit comme si elle était catalysée par Ag . Dans les 2 réactions, il y a formation de l'ion NH_2O^- , agent réducteur actif. La cinétique de la réaction permet de supposer que l'ion est adsorbé par Ag au moyen du groupe amino dans la réaction catalysée par Ag . On ne constate pas d'adsorption de NH_2OH dans la réaction préliminaire tandis que l'adsorption de Ag^+ est patente dans les 2 réactions qui ont été étudiées pour des pH compris entre 3,7 et 8,5. On peut donc exprimer la réduction catalytique de Ag^+ par NH_2OH par l'équation $Ag^+ + NH_2O^- \rightarrow Ag + N + OH_2$, le radical NH_2O^- se décomposant, s'il se forme, à une vitesse beaucoup plus grande que celle du processus de réduction.
M^{me} RUMPF-NGRDMANN.

Récupération de l'argent des bains fixateurs par précipitation par le sulfure de potassium; WATTS E. C. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 232-235).

Sur la constitution des mercurithiocyanates; GALLAIS F. (*J. Chim. Phys.*, 1939, **36**, 99-101). — Les différences de propriétés physiques relevées, malgré leur formation analogue, entre les mercuritétracyanures et les mercuritétrathiocyanates, conduit à admettre que, dans ces derniers, l'édification des liaisons de coordination s'accompagne d'une modification indépendante de l'état électronique de la molécule. L'auteur a vérifié que les mêmes différences dans l'absorption de la lumière et dans le pouvoir rotatoire magnétique se retrouvent lorsqu'on compare le thiocyanate et l'isothiocyanate d'éthyle, ce qui permet de déduire que les mercurithiocyanates sont en réalité des mercurithiocyanates $[Hg(NCS)_4]M_2$, ce qui rapproche ces complexes de ceux du cobalt.
Y. MENAGER.

Sur la constitution, l'activité optique et le comportement photochimique des complexes du platine; LIFSCHITZ I. et FROENTJES W. (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **241**, 134-144). — Complément à des mémoires précédents sur le même sujet. Préparation de complexes du platine et des acides S-éthyl- α -nicolactiques après dédoublement à l'aide de la brucine. Etude du composé obtenu par bromuration de ces complexes.
A. MORETTE.

Chloruration de quelques métaux de la famille du platine par les vapeurs de chlorure d'ammonium en présence d'oxygène; DELÉPINE M. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1471-1479).

Sur l'étude radiographique de l'évolution des ciments; COULLAUD E. (*C. R.*, 1939, **209**, 397-399). — L'auteur a étudié systématiquement l'influence de la T sur la résistance à la compression d'éprouvettes de liants hydrauliques appartenant à 4 types différents : Portland artificiel, chaux, ciment de laitier et ciment aluminé (foudu Lafarge). Le dépouillement des radiogrammes a conduit aux conclusions suivantes : 1° tous les clinkers sont cristallisés; 2° les trois premiers liants présentent lors du durcissement des éprouvettes une modification de la composition minéralogique et une formation de cristaux différents de ceux du clinker; 3° la vitesse de formation de ces cristaux varie au début dans le même sens que la température, puis la cristallisation, une fois amorcée, se poursuit et entraîne un accroissement

de la résistance mécanique ; 4° dans le fondu au contraire, tout se passe comme si les composés cristallisés jouaient un rôle purement passif, mais l'action de la chaleur y provoque un changement de constitution minéralogique ainsi qu'une baisse notable de résistance mécanique due vraisemblablement à la formation de l'aluminate hydraté cubique $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6OH_2$.

Y. MENAGER.

Influence du traitement par la chaleur des clinkers de ciment de Portland sur les propriétés de ce ciment ; PARKER T. W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 204-213). — Les clinkers portés à 1400° puis refroidis brusquement sont partiellement convertis en un « verre ». Ces ciments sont plus difficiles à broyer que les ciments cristallins obtenus par refroidissement lent mais ils sont plus résistants mécaniquement et chimiquement. Le retrait au séchage des ciments vitreux est moins prononcé que celui des ciments cristallins.

L. SAUVE.

Sur le granite du Tefedest (Sahara central) ; LELUWER M. (*C. R.*, 1939, **209**, 352-353). — Les observations faites tout le long de la chaîne montagneuse du Tefedest font ressortir les caractères constants du granite qui la constitue : il s'agit presque exclusivement de granites orientés, quasi migmatiques, comportant des filonnets d'aplite et des pegmatites qui attestent le rôle considérable joué par la pneumatolyse. Il semble que la granitisation ait affecté un pays de schistes alcalins déjà plissés, avec des poussées tectoniques marquées dans les orientations, et un stade final manifesté sans doute par l'écrasement postérieur intense d'un matériel déjà rigide.

Y. MENAGER.

Sur quelques nouveaux types de roches à corindon de l'île de Naxos (Archipel Grec) ; PAPASTAMATIOU J. (*C. R.*, 1939, **209**, 2088-2090). — L'auteur a découvert dans l'île de Naxos des roches à corindon d'origine pneumatolytique, disséminées sur un souassement de granite à muscovite et qui se classent en 3 types : kyschymite, kyschymite pneumatitique et naxite. Le gisement originel n'a pu être retrouvé, mais cette découverte soulève néanmoins une fois encore la question de la genèse des gisements d'émeri de l'île.

Y. MENAGER.

Synthèse du quartz, par pneumatolyse, à l'aide d'explosifs brisants. Formation d'inclusions liquides à libelle mobile ; MICHEL-LÉVY A. et WYART J. (*C. R.*, 1939, **208**, 1594-1595). — En faisant détoner un mélange d'hexogène et de silice dans un tube contenant à sa partie inférieure de l'eau distillée additionnée de potasse caustique, les auteurs ont obtenu une abondante cristallisation de prismes pyramidaux de quartz disposés en sphérolites et accompagnés d'un résidu vitreux très poreux ; des inclusions liquides à libelle mobile, très analogues à celles des granites, se rencontrent dans ces cristaux de quartz et surtout dans le résidu. Il semble donc que les conditions de température et de pression réalisées sont voisines de celles qui ont donné naissance dans la nature aux roches granitiques.

Y. MENAGER.

Sur les gisements des minerais oxydés de nickel en Oural ; BOGITCH B. (*C. R.*, 1939, **209**, 652-653). — Les gisements de l'Oural sont de deux sortes : 1° dans la région d'Orsk, le minerai est disposé en couches horizontales sous une couche de stérile riche en oxyde de fer ; le nickel est à l'état de silicate et sa teneur ne dépasse pas 2 0/0 ; ces minerais sont des produits de concentration résultant de la décomposition des serpentes par les agents atmosphériques ; 2° dans les gisements de l'Oural moyen, le minerai enveloppe de toutes

parts les massifs de marbre ou s'étend en profondeur au-dessous d'eux ; la teneur en nickel, qui est en moyenne de 2 à 3 0/0, peut s'élever à 10 ou 15 0/0 au voisinage immédiat de ces marbres qui ont nettement influencé le processus de décomposition des serpentes.

Y. MENAGER.

Nouvelles observations sur l'analyse thermique différentielle de la kaolinite ; CAILLÈRE S. et HENIN S. (*C. R.*, 1939, **209**, 684-686). — On a étudié les effets sur la courbe d'analyse thermique différentielle du traitement de la kaolinite par des solutions salines variées. La fixation d'ions Na et la finesse des particules accentuent fortement le phénomène exothermique observé à 1000°. L'influence du métal fixé est décroissante dans le sens Ca, K, Fe. Le phénomène exothermique est d'autant plus faible que la quantité de base fixée est plus forte. Il dépend enfin du mode de fixation du métal.

Y. MENAGER.

Sur la nature minéralogique de quelques substances minérales nord-africaines ; ROYER L. (*C. R.*, 1939, **208**, 1591-1593). — 1° L'étude aux rayons X des pisolites abandonnés par les sources à 95° de Hammam Meskoutine (département de Constantine) établit qu'ils sont constitués, comme les dragés de Carlsbad, par de l'aragonite à structure écaillée concentrique ; par contre les pisolites des sources moins chaudes (63°) de Hammam Bou Hadjar sont constitués par de la calcite ; 2° les radiogrammes de tous les kieselguhrs nord-africains, à température ordinaire et à chaud jusque vers 1000°, montrent que la silice hydratée s'y trouve à l'état amorphe ; 3° enfin l'analyse des sédiments phosphatés de l'Afrique du Nord met en évidence la présence constante du phosphate tricalcique sous la forme cristallisée de l'apatite, même quand l'apparence du minéral étudié est isotrope.

Y. MENAGER.

Théorie de la montmorillonite ; DE LAPPARENT J. (*C. R.*, 1939, **209**, 279-281). — L'auteur a proposé pour la montmorillonite la formule $OH_2 \cdot O_3Al_2 \cdot 0,5SiO_2 + nOH_2$, en remplacement de la formule à base de pyrophyllite $OH_2 \cdot O_3Al_2 \cdot 4SiO_2 + nOH_2$. Il présente en faveur de la première des arguments fondés sur les résultats d'analyses récentes de bentonites algériennes. La nouvelle formule, écrite sous la forme du schéma représentatif des phyllites, permet seule de rendre compte au point de vue physicochimique de l'hydratation du corps et de sa propriété si remarquable de foisonner en présence d'eau.

Y. MENAGER.

Recherches géochimiques sur les volcans au Japon. XVIII. Détermination de densité de l'eau obtenue par condensation de vapeur de fumerolles ; OANA S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 279-283). — Les eaux obtenues par condensation des vapeurs des fumerolles de Mont Yakédaké sont plus lourdes que l'eau potable de Tokyo. — **IX. Détermination de teneur en hydrogène lourde des eaux minérales en voisinage de volcan Asama ;** SUIBATA Y., NOGUCHI K. et KANEKO O. (*Ibid.*, 1939, **14**, 274-278). — Détermination des densités des eaux minérales. Ces eaux sont plus légères que l'eau potable de Tokyo. (Allemand.)

K. YAMASAKI.

Néogenèse de minéraux au cœur des roches par recuit dans des gaz et vapeur d'eau sous hautes pressions. Production de phénomènes de métamorphisme artificiel ; MICHEL-LÉVY A. et WYART J. (*C. R.*, 1939, **209**, 175-177). — Les auteurs ont soumis des roches aux pressions de 3000 à 4000 kg./cm² produites et maintenues dans une bombe par les gaz de détonation d'un explosif (non par l'onde de choc) ; une température de recuit de 600° environ

était également maintenue pendant 10 jours. Les expériences faites en présence d'eau ou d'alcali ont porté sur un chloritoschiste des Maures largement cristallin, sur un schiste famennien du Morvan à éléments très fins, enfin sur une argile du Bassin de Paris très riche en matière colloïdale. On a observé dans la première roche la formation de mica blanc, de spinelles et d'un minerai très réfringent et biréfringent rappelant l'épidote; dans la seconde, de nombreuses paillettes de séricite, de l'anorthite et peut-être de l'amphibole; dans la troisième, une séricite à allongement positif, des rosaces d'aiguilles blanches encore mal déterminées, et un état cassant au lieu de la plasticité initial. Ces résultats mettent en évidence l'importance des évolution minéralogiques produites par voie gazeuse.

Y. MENAGER.

Etude sur les minerais contenant des éléments rares. IV. Euxénite de Santaikou, préf. de Kaijo, Manchoukuo; TAKURO J. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 373-376). — L'euxénite contient 1,35 0/0 de OCa, 0,18 de OMg, 0,19 de OPb, 1,10 de O₃Fe₂, 21,97 de terres rares, 2,50 de ThO₂, 0,07 de O₃Sn, 23,16 de TiO₂, 2,25 de SiO₂, 6,70 de UO₂, 26,74 de Nb₂O₅, 3,72 de Ta₂O₅, 5,26 de UO₃, 0,76 de OH₂ (—) et 4,41 0/0 de OH₂ (+). — **V. Columbite de Kanéya;** *Id. Ibid.* **60**, 575-578). — Columbite de Kanéya, mine coréenne, avec $d = 6.4-6.6$ contient OMg 0.29, OFe 7.31, OMn 12.19, UO₂ 0.09, Al₂O₃ 0.17, TiO₂ 0.30, SnO₂ 0.32, Nb₂O₅ 68.06, Ta₂O₅ 10.81, OH₂ (—) 0.15, OH₂ (+) 0.07 0/0. K. YAMASAKI.

Recherches chimiques sur les minerais d'Extrême Orient contenant des éléments rares. XXXV. Euxénite de Kaijo, Manchoukuo; NAKAI T. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 377-381). — Analyse d'euxénite de la même localité que celle de Takubo (cf. extrait précédent). Euxénite contient 0,18 0/0 de ONa₃, 0,04 de OK₂, 0,08 de OCa, 0,60 de OMn, 3,41 de OFe, 2,30 de O₃Al₂, 23,03 de O₃(Y.Er)₂, 0,32 de O₃Ce₂, 0,97 de ThO₂, 1,01 de SnO₂, 23,31 de TiO₂, 33,83 de (Nb,Ta)₂O₅, 3,81 de UO₂, 1,41 de UO₃, 1,31 de SiO₂, 4,08 de OH₂ (+) et 0,81 0/0 de OH₂ (—). L'écart des résultats indique que la composition d'euxénite est très compliquée et n'est pas homogène. La teneur en radium est 1.49×10^{-6} 0/0. K. YAMASAKI.

Présence de glucinium dans l'eau thermale de Matunoyama; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 305-306). — Dosage spectroscopique de Gl. L'eau contient entre 0,04 et 0,08 millionième de glucinium. (Anglais.) K. YAMASAKI.

Présence du germanium dans l'eau thermale de Senami; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939,

14, 303-304). — Dosage spectroscopique du germanium. L'eau contient 0,03 de Ge. (Anglais.) K. YAMASAKI.

Etude chimique de l'Océan Pacifique de l'Ouest. IV. Indices de réfraction de l'eau de la mer; MIYAKE Y. (*Bull. Chem. Soc., Japan*, 1939, **14**, 239-242). — Relation entre la teneur en chlore et l'indice de réfraction de l'eau de la mer :

$$n_D^{20} = 1.333497 + 0.000334[\text{Cl}]$$

(Anglais.)

K. YAMASAKI.

Analyse chimique et physico-chimique des thermes romains de Monfalcone; DORO B. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 91-111). — L'eau de la source de Monfalcone est une eau thermale sulfurée-salée-sulfatée-alcalino-terreuse. M. MARQUIS.

Analyse des eaux minérales de Varano Marchesi (Parma). II; ILLARI G., PIANA P. et LASAGNI E. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 152-166).

Analyse spectrale de l'eau de "Fonte di Fiuggi"; INTONTI R. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 205-212).

Analyse de l'eau minérale de Pieve di Cuisignano (Parma); ILLARI G. et BEATI S. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 212-219). — Eau salée-iodée-alcalino-terreuse froide. M. MARQUIS.

Sur l'eau thermale de Corniglio (Parma); ILLARI G. et CATTADORI L. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 289-295).

Analyse chimique et physico-chimique de l'eau minérale de Villa Gandolfi (Torino); BIGLIETTI F. (*Ann. Chim. appl.*, 1939, **29**, 316-332).

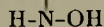
Teneur en hélium et en néon de l'eau de mer et son rapport avec la teneur en oxygène; RAKESTRAM N. W., HERVICK C. E. Jr et URRY W. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2806-2807). — Etude de la composition en gaz rares de l'eau de mer de diverses provenances en fonction de la profondeur à laquelle elle a été prélevée. Les auteurs constatent que la mer est pratiquement saturée de He et Ne à toutes les profondeurs et qu'il n'existe pas de preuve d'une concentration minima à une profondeur quelconque et par suite aucune relation avec la profondeur correspondant au minimum d'oxygène dissous.

M^{me} RUMPF-NORDMANN.

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Sur la teneur de l'oxime de l'acétone en oxyde de deuterium, contribution à la stéréochimie des cétoximes; ERLÉNMEYER H. et WEBER H. M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 614-615). — L'oxime de l'acétone, préparée selon la méthode de Meyer et Janny (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1892, **15**, 1324) a été purifiée par triple cristallisation dans l'éther absolu; F. 61°. On en a dissous 1 g. dans de l'oxyde de deuterium pur (99,7 0/0 de D₂O). Après 48 h. on a séparé l'oxime par extraction à l'éther et le produit a été recristallisé trois fois dans l'éther absolu. L'analyse isotopique faite selon Erlenmeyer et Gärtner (*Ibid.*, 1936, **19**, 129, 354) montre que, des 7 atomes H de l'oxime, un seul du groupe NOH s'est échangé. Cette recherche infirme donc l'hypothèse de Raikowa (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1929, **62**, 1626, 2142 et 1931, **64**, 989), d'après laquelle l'oxime existerait sous une pseudo-forme CH₃-C=CH₂ en équilibre



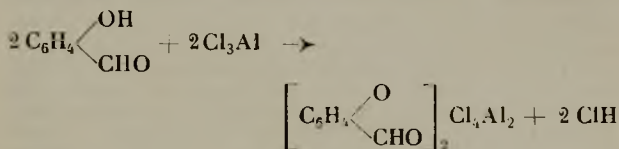
avec les formes tautomères; dans la réaction avec D₂O, un tel équilibre conduirait en effet, à cause de la facilité d'échange des liaisons N-H, à l'échange total des 7 H de l'oxime. (Allemand.) Y. MENAGER.

Influence des substituants sur l'absorption dans l'ultraviolet de 2 chromophores benzéniques conjugués; PESTÈMER M. et MAYER-PITSCH E. (*Monatsh.*, 1937, **70**, 104-112). — Etude de l'influence des groupes NH₂, NO₂ et CN en *o*, *m*, *p* dans le biphenyle, comparativement avec l'acétophénone et le styrol. Pour l' amino-biphenyle, *o* ou *m*, la bande A se sépare de nouveau de la bande B et est déplacée vers les petites longueurs, pour le *p*, les 2 bandes sont à nouveau confondues. Le substituant a une influence décroissante dans le sens *o*, *m*, *p*. Pour le NO₂, l'ordre est *p*, *o*, *m*. La discussion des résultats montre que la bande A correspond à la bande A du benzène et que la bande B résulte de la conjugaison de deux chromophores benzéniques. H. WAHL.

Sur l'influence de la position des substituants sur l'absorption dans l'ultraviolet des chromophores benzéniques. III; PESTÈMER M. et FLASCHKA H. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 325-332). — Etude de l'*o*, *m*, *p*-iodaniline, *o*, *m*, *p*-aminophénol, benzène sulfonate de sodium et *o*, *m*, *p*-aminobenzène sulfonates de sodium. On étudie les variations de spectre résultant de l'introduction d'un NH₂ dans le noyau du phénol, de l'aniline ou du benzène sulfonate de Na. Tous ces substituants ont pour effet de déplacer les 2 bandes du benzène vers les petites fréquences. Le groupe NH₂ a une action sur la bande A dans le cas de l'acétophénone ou du styrol qui croît dans l'ordre *o* > *m* > *p*. Il en est de même avec les aminobenzène sulfonates mais les phénolates se présentent dans l'ordre *p* > *o* > *m*, et les amino-iodobenzènes ne présentent pas de variation. D'autre part en milieu acide, les variations de spectre dues à la présence du NH₂ disparaissent totalement. H. WAHL.

Contributions expérimentales au problème de la chélation. VII. Préparation et spectre Raman de l'aldéhyde ortho-deutéro-oxy-benzoïque; BONINO G. B. et ANSIDEI R. M. (*Ricerca*, 1934, **9**, 470-472). — On a préparé l'aldéhyde deutérosalicylique par

décomposition à l'aide de OD₂ du composé obtenu par action de Cl₃Al sur l'aldéhyde salicylique :



Le dérivé obtenu sous forme de poudre jaunâtre est alors séché et mis en suspension dans l'éther anhydre et décomposé en faisant tomber OD₂ à 99 0/0 goutte à goutte dans la suspension. L'aldéhyde ainsi obtenu présente une densité notablement supérieure à celle de l'aldéhyde salicylique ordinaire. La comparaison des spectres Raman de cette aldéhyde et de l'aldéhyde salicylique ordinaire exclut la présence de deuterium dans le noyau et confirme la substitution exclusive de D dans l'oxyhydrile phénolique. G. LAPLACE.

Sur les radicaux libres, diphenylpipéronyl-méthyle et phényl-*p*-anisyl-diphénylméthyle; BOWDEN S. T., HARRIS W. E. et ROBERTS D. I. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 302-307). — Le diphenylpipéronylcarbinol, F. 105°, a été réduit en diphenylpipéronylméthane, F. 65°, et transformé par le chlorure d'acétyle en chlorure de diphenylpipéronylméthyle, F. 105°, chloroferrate :



F. 145-146°, chlorozincate, très hygroscopique; bromure de diphenylpipéronylméthyle, F. 121°. Le chlorure, traité par Hg en excès, fournit le diphenylpipéronylméthyle, huileux isolable, soluble en rouge orangé dans les solvants non polaires et possédant les propriétés caractéristiques des triarylméthyles, peroxyde, F. 173°; la stabilité thermodynamique de ce triarylméthyle est inférieure à celle du diméthoxy-3,4-triphénylméthyle, l'influence stabilisante du groupe CH₃O₂ est moindre que celle de 2CH₃O. Le phényl-*p*-anisyl-diphénylcarbinol, F. 78°, a été transformé de même en phényl-*p*-anisyl-diphénylméthane, F. 92°, chlorure de phényl-*p*-anisyl-diphénylméthyle, résineux, et phényl-*p*-anisyl-diphénylméthyle, qui n'a pu être isolé à l'état libre, peroxyde, F. 166°; les solutions de ce triarylméthyle sont plus foncées que celles du diphenyldiphénylméthyle. P. CARRÉ.

Sur les radicaux libres, diphenyl-acénaphthyl-méthyle; BOWDEN S. T. et HARRIS W. E. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 307-310). — Le bromo-3-acénaphthène, F. 52°, a été condensé par son dérivé Mg avec la phényl-acénaphthyl-3-cétone en diphenyl-acénaphthyl-3-carbinol, F. 196°, réduit en diphenylacénaphthylméthane, F. 167°; chlorure de diphenylacénaphthylméthyle, F. 141°, bromure, F. 135°; le chlorure, traité par Ag, fournit le diphenylacénaphthyl-3-méthyle, F. 155°, peroxyde, F. 167°; ce radical donne une solution bleu rouge dans C₆H₆ et bleu vert dans le nitrobenzène; sa stabilité dans le nitrobenzène est sensiblement la même que celle du diphenyl-*a*-naphthylméthyle; l'influence du groupe -CH₂-CH₂- sur les effets électromères stabilisant le radical paraît trop faible pour être mesurée par la méthode des poids moléculaires. Le diphenylacénaphthyl-3-carbinol est plus basique que le diphenyl-*a*-naphthylcarbinol, ses sels halochromiques sont plus colorés.

Le formiate de diphenyl- α -naphthylmethyl dégage CO₂ à 99° avec formation du méthane correspondant, tandis que le formiate de diphenylacénaphthylmethyl ne dégage pas CO₂ dans les mêmes conditions.

P. CARRÉ.

La stabilité des composés et la stabilité unimoléculaire des radicaux constituants; BOWDEN S. T. (*Chemistry Industry*, 1939, 58, 81). — L'auteur a essayé de préparer le carbonate de triphénylmethyl par action de Cl₂CO sur le triphénylcarbinol potasse mais il n'a obtenu que (C₆H₅)₃CCl avec des rendements presque quantitatifs; le chloroformiate intermédiaire se décomposant à 0° avec départ de CO₂. Le comportement d'autres dérivés phényles a été étudié en vue de trouver une relation entre la stabilité des composés et la stabilité unimoléculaire du radical principal. L'ordre des stabilités thermiques des chloroformiates ou des carbonates correspondants est le suivant: méthyl > benzyl > benzhydryl > triphénylmethyl. Les températures de décomposition des formiates contenant des radicaux peu stables suivent l'ordre de stabilité de ces radicaux, soit méthyl > benzyl > benzhydryl mais on observe un ordre inverse dans le cas de radicaux stables: triphénylmethyl < diphenyldiphenylylmethyl < acénaphthyl-diphenylylmethyl. Les vitesses de décomposition des formiates de méthoxytriphénylmethyl ont été comparées par la mesure de la vitesse de dégagement de CO₂

quand on chauffe les solutions de carbinols dans HCO₂H. La formation de (C₆H₅)₃COH est beaucoup plus favorisée par la fonction méthoxy en *o* que par la même fonction en *p*. Le dérivé triméthoxy-3,3',3''-n'est pas réduit dans ces conditions. Il n'existe donc pas de relation simple entre la vitesse de réduction et la stabilité unimoléculaire du radical méthoxytriphénylmethyl. La réactivité des composés hydroxylés vis à vis de K a été examinée. Elle croît de C₆H₅CH₂OH à (C₆H₅)₃COH puis décroît pour le diphenyldiphenylcarbinol et le naphtyldiphenylcarbinol. Le radical triphénylmethyl possède donc une stabilité minimum dans le cas des formiates et une réactivité maximum dans le cas des carbinols.

L. SAUVE.

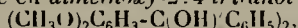
Nouvelle théorie des indicateurs colorés; FICHLER H. (*Monatsh.*, 1937, 70, 79-82). — On a été amené à attribuer un rôle prépondérant à certains groupes d'atomes dans le changement de couleurs des indicateurs. On examine maintenant le cas des indicateurs renfermant plusieurs de ces groupes dont les actions s'influencent.

H. WAHL.

Applications de la catalyse dans l'industrie chimique organique; NATTA G. (*Chimica e industria*, 1938, 20, 719-724). — Revue.

COMBINAISONS $\frac{1}{2}$ ORGANO-MÉTALLIQUES

Sur le remplacement par le lithium du brome lié au noyau aromatique, au moyen du phényllithium; WITTIG G. et PÖCKELS U. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1949, 72, 89-92). — La réaction de C₆H₅Li sur l'éther diméthylque de la dibromo-4,6-résorcine donne C₆H₅Br et C₆H₄(OCH₃)₂Br(Li); ce dernier a été caractérisé par fixation de CO₂ qui donne l'acide bromo-5-diméthoxy-2,4-benzoïque. L'éther diméthylque de la bromo-4-résorcine échange également Br contre Li, par action de C₆H₅Li; le dérivé Li formé a été condensé avec la benzophénone en diméthoxy-2,4-tritanol



F. 137°, 8-138°, 6, et avec la tétraméthoxy-2,2',4,4'-benzophénone en tris-(diméthoxy-2,4-phényl)-carbinol F. 137°, 2-139°, 5. Le diméthoxytritanol est bromé en bromo-5-diméthoxy-2,4-tritanol. F. 192°, 8-193°, 8. L'éther diméthylque de la résorcine forme aussi un dérivé Li par double déc. avec C₆H₅Li; ce dérivé fixe CO₂ pour donner de l'acide diméthoxy-2,6-benzoïque, F. 185°, 5-186°, 8, de la tétraméthoxy-2,2',6,6'-benzophénone, F. 205°, 4-206°, 2, et du tris-(diméthoxy-2,6-phényl)-carbinol.

P. CARRÉ.

Etude des réactions des dérivés organo-Li; MÜLLER E. et TÖPEL T. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 273-290). — Par addition de O, le butyle-Li donne l'alcool butylique avec un rendement de 75 0/0 de la théorie. Le phényle-Li, traité par le peroxyde de tétraline donne du phénol et du tétrahydronaphtol. La réaction de O sur C₆H₅Li a donné 18 0/0 de phénol, 64 0/0 de diphenyle, et 6 0/0 de phénylméthylcarbinol, uréthane, F. 84-85°. L'action de O sur le *p*-diphenyle-Li a donné 86 0/0 de quaterphényle, F. 310°, 7 0/0 de diphenyle, et 3 0/0 de *p*-oxydiphényle; le quaterphényle a aussi été préparé par l'action du *p*-chlorodiphenyle sur le *p*-diphenyle-Li. L'action de O sur le *p*-tolyle-Li a donné 37 0/0 de *p*-crésol, 35 0/0 de *p*,*p'*-ditolyle, 8 0/0 de toluène, et 11 0/0 de *p*-tolylméthylcarbinol, uréthane, F. 92°. Le *m*-tolyle-Li et O ont donné du *m*,*m'*-ditolyle, du toluène (13 0/0), du *m*-crésol (54 0/0) et du *m*-tolylméthylcarbinol (22 0/0). Le *o*-tolyle-Li et O fournissent de l'*o*-crésol (54 0/0), du toluène (10 0/0), de l'*o*-tolylméthylcarbinol (28 0/0) et de l'*o*,*o'*-ditolyle. Le *p*-anisyle-Li et O donnent de l'anisol (36 0/0), du *p*,*p'*-dianisyle

(26 0/0) et de l'éther monométhylque de l'hydroquinone (34 0/0). La réaction du *p*-anisyle-Li sur la benzophénone fournit 45 0/0 de diphenylanisylcarbinol. L'action de O sur le dérivé Li de l'éther diméthylque de l'hydroquinone donne de l'éther diméthylque de l'hydroquinone (51 0/0), de l'éther diméthylque de l'oxyhydroquinone (40 0/0), et un peu de diphenyle. Le naphthyle-Li et O ont donné de l' α -naphtol (28 0/0), du naphthalène (59 0/0) et de l' α , α' -dinaphtyle (5 0/0). Le tétrahydronaphtyle-Li et O ont donné 47 0/0 de tetralol. Le benzyle-Li et O fournissent de l'alcool benzylique (28 0/0), et du dibenzyle (14 0/0). La réaction du *p*-diphenyle-Li sur la *p*-cyclohexanedione fournit un carbinol C₆H₅-C₆H₄-C₆H₃(OH)₂-C₆H₄-C₆H₅, qui se déshydrate en un dihydroquinquiphényle, lequel est oxydé par l'air en quinquiphényle lequel forme avec le dihydroquinquiphényle une quinquhydrone C₃₀H₂₄-C₃₀H₂₂, F. 362-363°; cette dernière est déshydrogénée par Se en quinquiphényle C₃₀H₂₂, F. 388-389°. La réaction de C₆H₅Li sur la bis-(diméthyl-2,3-butadiène)-benzodiphényl-9,10-diquinol C₃₀H₁₆O₂, F. 223-224°, lequel, chauffé avec Se à 270°, donne le tétraméthyl-2,3,6,7-diphényl-9,10-anthracène, F. 284-285°.

P. CARRÉ.

L'électrolyse du bromure de *n*-propyle-magnésium et du bromure d'isopropyle-magnésium dans l'éther anhydre; EVANS W. V. et BRAITWAITE D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 898-900). — La formation de produits liquides dans l'électrolyse des premiers termes des dérivés organo-Mg aliphatiques (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 720, 2284) est interprétée par les réactions des radicaux libres. Une étude analogue faite sur les bromures de *n*-propyle et d'isopropyle-Mg montre que la tendance à l'accouplement du radical libre augmente avec la longueur de la chaîne, et que cette tendance est plus faible pour une chaîne ramifiée que pour la chaîne linéaire correspondante. La densité du courant est sans influence sur la composition des produits gazeux qui se forment dans cette électrolyse.

P. CARRÉ.

Réactivités relatives des composés organo-métalliques, réaction de doublement avec les

halogénures des métaux du groupe VIII; GILMAN H. et LICHTENWALTER M. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 957-959). — La réaction des halogénures anhydres de Fe⁰, Co, Ni, Ru, Rh et Pd sur C₆H₅MgI, donne quantitativement du biphenyle; les rendements en biphenyle sont moins élevés si l'on emploie les chlorures de Os, Ir ou Pt, ces trois halogénures forment les composés organo-métalliques correspondants. Cette réaction de dédoublement peut donner une mesure approximative de l'instabilité thermique des composés organo-métalliques formés intermédiairement.

P. CARRÉ.

Sur les réactions secondaires observées au cours de la condensation des organomagnésiens avec les phénylhydrazones; GRAMMATIKAKIS P. (C. R., 1939, 208, 287-289). — L'action des organomagnésiens mixtes sur les phénylhydrazones des aldéhydes fournit comme produits secondaires des cétones Ar-CO-R et de l'aniline, avec un peu des aniles et des phénylhydrazones de ces cétones (*Ibid.*, 1936, 202, 1289). En opérant dans des conditions convenables, on a pu obtenir avec l'aniline, à la place des cétones, les cétimines correspondantes Ar-C(=NH)-R. La formation effective de ces imines explique celle des aniles, qui peuvent résulter de la condensation des cétimines avec l'aniline, et présente un intérêt en ce qui concerne les mécanismes de transformation des phénylhydrazones en dérivés de l'indole.

Y. MENAGEUR.

La mercuration des dérivés simples de la γ-pyrone; CHALLENGER F. et FILES J. R. (Chemistry Industry, 1939, 58, 252). — La mercuration de l'acide méconique s'accompagne d'une vigoureuse décarboxylation avec formation de l'anhydride de l'acide hydroxyméconique, substance amorphe et insoluble (I) qui se décompose sans fondre. Traitée à froid par ClH dilué, cette substance donne le dérivé chloromercurique de l'acide coménique. Dans la réaction de INa en solution aqueuse sur (I), il y a élimination totale du Hg mais il n'a pas été possible de séparer le mélange résultant. On constate la formation d'acide coménique non substitué quand INa est utilisé en solution alcoolique ou acétonique. L'acide coménique donne un dérivé mercuré apparemment identique à l'anhydride (I). Dans ce cas également, le traitement par ClH et SiH₂ ou INa donne l'acide coménique non substitué. La mercuration de l'acide pyroméconique par Cl₂Hg + CO₂HNa en présence de glycérol fournit un dérivé monochloromercurique qui peut être converti en acide bromo-6-pyroméconique et en acide iodo-6-pyroméconique. Cette réaction constitue une méthode très commode de préparation de ce dernier acide.

L. SAUVE.

Réactivités relatives des composés organo-métalliques, radicaux organo-Pb et dérivés; GILMAN H. et BAILEY J. C. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 731-738). — Un certain nombre de composés du type R₃Pb ont été préparés par la réaction de Grignard et par action de Na sur R³PbX dans NH₃ liquide, avec R=C₆H₅, F. 221-225°, *o*-, *m*- et *p*-tolyle, F. 248-250°, 109°, et 241-245°; *triméthyl-2,4,6*-benzène, F. > 325°; *o*- et *p*-anisyle, F. 198-201° (déc.) et 198-200° (déc.); *o*- et *p*-phénylyle, F. 170-171° (déc.) et 178-179° (déc.). La vitesse de déc. thermique de ces composés R₃Pb en Pb et R₁Pb est influencée par les facteurs stériques des radicaux fixés sur Pb. Les composés R₃Pb, sans empêchement stérique, réagissent avec Mg + I.Mg pour donner R₁Pb et Pb, probablement selon R₃Pb + IMg → R₃Pb.MgI → RMgI + R.Pb → R₁Pb + Pb. Le bromure de triéthyle-Pb et Mg réagissent de manière analogue pour donner (C₂H₅)₃Pb et Pb. Les composés R₃Pb pour lesquels il y a empêchement stérique (R=*o*-CH₃, *O*-, C₆H₅, C₆H₅(CH₃)₃ et C₆H₁₁) réagissent avec Mg + I₂Mg pour former R₃PbI. On a aussi préparé, par

action de C₆H₅.CH₂Cl sur R₃PbNa, les composés R₃Pb.CH₂.C₆H₅ avec R=*p*-tolyle, F. 81-82°; *o*-anisyle, F. 80-81°; *p*-phénylyle, F. 76-77°, et cyclohexyle, F. 228° (déc.). On a isolé, dans la pyrolyse de R₃Pb, les tétra-aryle-Pb R₁Pb, avec R=C₆H₅, F. 221-225°; *o*-, *m*- et *p*-tolyle, F. 198-200°, 122-123°, 238-240°; *o*- et *p*-anisyle, F. 148-149°, et 145-146°; *o*- et *p*-phénylyle, F. 219-220°, et 110°.

P. CARRÉ.

Réactivités relatives des composés organo-métalliques, vitesse de scission des *p*-méthoxyphényl-furyle-Pb par l'acide chlorhydrique; GILMAN H. et TOWNE E. B. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 739-741). — La réaction de ClH sur le tri-*p*-méthoxyphényl-furyle-2-1b, et sur le di-*p*-méthoxyphényl-furyle-2-1b, F. 72-73°, sépare le furan plus facilement que l'anisol, Chlorure de tri-*p*-méthoxyphényle-Pb, F. 152-153°; triphényl-*p*-méthoxyphényle-1'b, F. 152°.

P. CARRÉ.

Réactivités relatives des composés organo-métalliques, réarrangements allyliques; GILMAN H. et NELSON J. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 741-743). — La réaction de H.CHO, de ClH₃COCl et de CO₂ sur les composés benzylmétalliques (C₆H₅.CH₂)₂Me de Zn, Cd, Hg et Al ne donne qu'une faible quantité du produit dit normal [10 0/0 de C₆H₅.CH₂.CH₂OH dans le cas de (C₆H₅.CH₂)₂Zn]; il se forme surtout, par réarrangement les composés *o*-substitués comme dans le cas de la réaction de HCHO avec le chlorure de benzyle-Mg. La proportion du produit de réarrangement diminue en même temps que la réactivité du composé organo-métallique.

P. CARRÉ.

Réactivités relatives des composés organo-métalliques, vitesses de réaction des halogénures de benzyle avec le di-*p*-tolyle mercure; GILMAN H. et NELSON J. F. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 743-744). — Les réactivités relatives des halogénures de benzyle avec le di-*p*-tolyle-Hg, avec formation de phényl *p*-tolylcétone, se rangent dans l'ordre suivant C₆H₅.COI > C₆H₅.COBr > C₆H₅.COCl > C₆H₅.COF.

P. CARRÉ.

Dérivés arséniés du phénylméthylcarbinol; BANKS C. K. et HAMILTON C. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 357-360). — On a préparé, par les réactions habituelles: l'arsono-3-*oxy-4*-acétophénone C₈H₉O₃As, F. 225°; éther méthyltyle-4, F. 212°; l'oxyde d'*oxy-2*-acétyl-5-phénylarsine C₈H₉O₃As.H₂O, F. 104°; éther méthyltyle-2, F. 294° (déc.); le dioxy-2,2'-diacétyl-5,5'-arséno benzène, F. 193-198° (déc.); éther diméthyltyle-2,2', F. 168° (déc.); l'alcool *d.l.*-méthyl-arsono-3-méthoxy-4-benzyltyle, sel de Na C₉H₁₁O₃AsNa, F. > 300° (déc.); le diméthoxy-2,2'-*α*'-diacétyl-5,5'-arséno benzène, F. 245-250° (déc.); dérivé diacétyl-*α*-, *α*', F. 268° (déc.); l'arsono-4-méthoxy-styrolène (C₉H₁₁O₄As)_x, F. 295-320°; le diméthoxy-2,2'-divinyl-5,5'-arséno benzène (C₁₀H₁₀O₄As₂)_n, F. > 300°; l'oxime de l'arsono-3-méthoxy-4-acétophénone, F. 200°; le diméthoxy-2,2'-*α*'-diisonitroso) 5,5'-diéthylarséno benzène, sublimé vers 135°; l'arsono-3-méthoxy-4-*α*-phényléthylamine, F. 248° (déc.); la *N*-di(arsono-3-méthoxy-4-*α*-phényléthyl)-acétamide, F. 278° (déc.); la *N*-tri(arsono-3-méthoxy-4-*α*-phényléthyl)-amine, F. 205°; et la *N*-arsono-3-méthoxy-4-*α*-phényl-éthylacétamide, F. > 300°.

P. CARRÉ.

Dérivés arséniés du *m*-aminophénol; BEGUIN A. E. et HAMILTON C. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1929, 61, 355-357). — On a préparé, par les réactions habituelles: l'oxyde carbéthoxy-amino-4-*oxy-2*-phénylarsénié C₈H₉O₄AsN, F. 159°, et le sel de Na de l'acide arsono correspondant: le carbéthoxy-amino-3-*arsono-6*-phénoxyéthanol, F. 233°; l'arséno-6,6'-di-carbéthoxy-amino-3,3'-di-*β*-phénoxyéthanol, F. 222°; l'acide acétyl-amino-4-*oxy-2*-phénylarsonique, F. 266° (déc.); l'acide

carbo-*n* propoxy-amino-4 oxy-2-phénylarsonique, F. 220° (déc.), oxyde correspondant, F. 198°; l'acide carboben-zoxy-amino-4-oxy-2-phénylarsonique, F. 223° (déc.), oxyde arsénieux correspondant, F. 217°; le β-carbo-benzoxy-amino-3-arsono-6-phénoxyéthanol, F. 235°; le β-amino-3-arsono-6-phénoxyéthanol, F. 164°; l'α-méthyl-β-carbobenzoxy-amino-3-arsono-6-phénoxy-éthanol, F. 176°; l'α-méthyl-β-amino-3-arsono-6-phénoxyéthanol, F. 159°; l'α-méthylcarbéthoxy-amino-3-arsono-6-phénoxy-éthanol, F. 185°; le β-acétylamino-3-phénoxyéthanol, F. 106°; le β-carbéthoxy-amino-3-phénoxyéthanol, F. 56°; et l'α-méthyl-β-carbéthoxy-amino-3-phénoxyéthanol, huile, Eb₁₁: 225°.

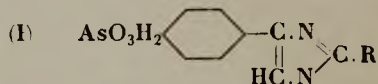
P. CARRÉ.

Rendements des stibines et d'arsines; SEIFTER J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 530-531). — La tri-*n*-butylstibine est obtenue avec un rendement de 70 0/0 par action de 3,5 mol. de C₄H₉MgBr sur 1 mol. Cl₃Sb; la tri-*n*-butylarsine est obtenue de manière analogue avec un rendement de 50 0/0. La triméthylstibine n'a pu être obtenue par ce procédé.

P. CARRÉ.

La synthèse des arsonophénylimidazoles; WEIDENHAGEN R. et RIENÄCKER H. (*Ber. dtsh. chem.*

Ges., 1939, **72**, 57-67). Le *p*-arsonobenzoylcarbinol AsO₃H₂C₆H₄.CO.CH₂OH + H₂O, inf. 340°, phénylthrazone, inf. 400°, obtenu en hydrolysant la *p*-arsono-*o*-bromoacétophénone par l'eau bouillante, a été condensé avec les aldéhydes R.CHO et NH₃, par l'acétate de Cu, en arsono-4-phénylimidazoles (1) avec R=H,



C₉H₉O₃N₂As + H₂O, F. 310° (déc.); R = CH₃, déc. > 300°; R = C₂H₅, F. 315° (déc.), chlorhydrate C₁₁H₁₄O₃N₂ClAs + H₂O, F. 275° (déc.); R = *n*-C₃H₇, C₁₂H₁₅O₃N₂As + 2,5 H₂O, F. 250° (déc.); R = *n*-butyle, déc. à 270°; R = *n*-hexyle, décomposé à 256-260°; R = C₆H₅, déc. à 330°, chlorhydrate, déc. à 303°; R = *p*-anisyle, déc. à 310°, chlorhydrate, déc. à 270°; R = *p*-nitrophényle, déc. à 320-323°, ne formant pas de chlorhydrate; R = furyle, décomposé à 297°; R = *p*-carboxyphényle, décomposé à 320°, chlorhydrate facilement dissocié; R = *p*-oxy-*m*-carboxyphényle, déc. à 300°, chlorhydrate, F. 307° (déc.).

P. CARRÉ.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Influence de la pression sur la viscosité du *n*-butane et de l'isobutane; SAGE B. H., YALE W. D. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 223-226). — Détermination entre 37°, 7 et 93° et sous des pressions allant jusqu'à 140 kg/cm². Les résultats sont présentés sous forme de graphiques et des tables.

L. SAUVE.

Propriétés del'heptane normal et de l'isooctane purifiés; BROOKS D. B. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1938, **21**, 847-852). — L'heptane normal et l'isooctane (triméthylpentane-2.2.4) sont utilisés universellement pour la mesure du pouvoir antidétonant des combustibles pour les moteurs à explosion. Il importe donc de connaître les propriétés physiques de ces corps à l'état pur. Ces hydrocarbures sont fractionnés sur des colonnes équivalant à 60 plateaux et les propriétés les plus importantes des fractions les plus pures sont soigneusement mesurées.

G. LAPLACE.

Tension superficielle des hydrocarbures; KATZ D. L. et SALTMAN W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 91-94). — Détermination entre 0-45° pour C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀. Etablissement d'une courbe générale des tensions superficielles de ces corps en fonction de la température réduite, cette dernière étant le quotient de la température absolue correspondant à la mesure par la température critique absolue de la substance.

L. SAUVE.

Sur la synthèse de la paraffine à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène; FISCHER F. et PICHLER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 327-330). — L'étude de la catalyse du mélange CO + 2H₂, à 180°, sous des pressions comprises entre 1 et 150 atmosphères, en présence de Co : ThO₂ : kieselsuhr (1 : 0,18 : 1) comme catalyseur, montre que le rendement en hydrocarbures solides varie avec la pression, et passe par un maximum vers 5 atmosphères.

P. CARRÉ.

Transformation catalytique en phase vapeur du tert-butylcarbinol et du tert-butyléthylène; CRAMER P. L. et GLASEBROOK A. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 230-232). — La catalyse en phase vapeur, du *t*-butylméthylcarbinol sur Al₂O₃ à 310 et à 390°, du *t*-butyléthylène sur Al₂O₃ à 350°, du *t*-butylméthylcarbinol et du *t*-butyléthylène sur sulfate d'aluminium anhydre à 275°, fournit les trois hexènes isomères, du *t*-butyléthylène, du méthylisopropyléthylène dissym.,

et du tétraméthyléthylène. Ces résultats sont différents de ceux obtenus en phase liquide, la déshydratation du *t*-butylméthylcarbinol sur Al₂O₃ activée donne en effet du *t*-butyléthylène plutôt que du tétraméthyléthylène comme produit principal. La réaction dépend peu de la température. Le *t*-butyléthylène n'est pas modifié par son passage sur Al₂O₃, tandis que sur sulfate d'Al il est réarrangé dans le même mélange d'hexènes que celui obtenu à partir du *t*-butylméthylcarbinol passant sur le même catalyseur.

P. CARRÉ.

Les vitesses de réaction et la polymérisation de l'éthylène; JAHN F. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 798-800). — Le calcul de la vitesse de polymérisation de l'éthylène par la chaleur, selon la méthode d'Eyring (*J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 107, 492) a donné des résultats en accord satisfaisant avec l'expérience.

P. CARRÉ.

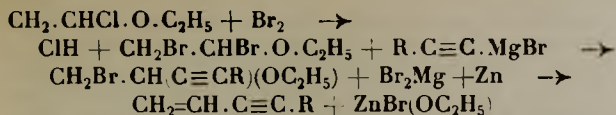
Réactions de l'hexène-3, réactions avec l'acide sulfurique, les halogènes et les acides halogénés; SPIEGLER L. et TINKER J. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 940-942). — L'hexène-3 se combine avec SO₄H₂ à 85 0/0, l'hydrolyse du produit d'addition a donné de l'hexanol-3, de l'oxyde d'hexylène-3.4, Eb₁: 105-106°, et des polymères de l'hexène-3. La réaction de Cl₂, de SO₂Cl₂, ou de PCl₅ sur l'hexène-3 fournit du dichloro-3.4-hexène, Eb₃₀: 69-70°. L'addition de BrH anhydre à l'hexène-3 donne le bromo-3-hexane attendu, Eb₆₀: 141-142°, Eb₅₀: 68°, lequel a été transformé en thiociano-3-hexane, Eb₄₀: 121°, thio-3-hexane, CH₃.CH₂.CHSH.CH₂.CH₂.CH₃, Eb₂₅: 57°; avec ClH anhydre on a obtenu le chloro-3-hexane, Eb₉₅: 59°-56°.

P. CARRÉ.

Polymères du propylène à partir de l'alcool isopropylé et du fluorure de bore; WHITMORE F. C. et LANCIUS J. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 973-974). — L'action de BF₃ sur l'alcool isopropylé fournit divers produits de polymérisation dont on a isolé le tétrapropylène, Eb₃₀: 94-105°, avec un rendement de 20 0/0 environ.

P. CARRÉ.

La préparation des α-alcoyl-β-alkénylacétylènes; ANZILOTTI W. F. et VOGT R. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 572-573). — Les α-alcoyl-β-alkénylacétylènes R.CH=CH-C≡C-R', sont obtenus, avec des rendements de 70 à 77 0/0, par la suite des réactions:



Ces composés ont été préparés avec $\text{R}=\text{H}$ et $\text{R}'=n\text{-C}_3\text{H}_7$, Eb_{75} : $44^\circ, 3-44^\circ, 7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, Eb_{60} : $61^\circ, 5-62^\circ$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Eb_4 : $27^\circ, 7-28^\circ, 2$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, Eb_4 : $45-45^\circ, 4$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, Eb_4 : $77^\circ, 5-78^\circ$; et avec $\text{R}=\text{CH}_3$, et $\text{R}'=n\text{-C}_4\text{H}_9$, Eb_{29} : $70-70^\circ, 5$, $\text{R}=n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Eb_5 : $54^\circ, 5-55^\circ$. Les bromo-1-éthoxy-2-alkynes-3 intermédiaires ne peuvent être distillés sans déc.

P. CARRÉ.

Synthèse du cis-octadécène-9, de l'octadécyne-9 et de l'octadécane diol-9.10; DEATHERAGE F. E. et OLCOTT H. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 630-631). — Le bromure d'oléyle-Mg est déc. par l'eau en cis-octadécène-9, F. -2 à 0° , $\text{Eb}_{0,1-0,2}$: $125-140^\circ$ avec dibromure, liquide; ce dernier, chauffé à 120° avec HOK amylique donne l'octadécyne-9, F. $2-4^\circ$, $\text{Eb}_{0,45}$: $142^\circ \pm 2^\circ$, lequel n'a pu être hydrogéné quantitativement en octadécène. La nonyloïne, F. 45° , est hydrogénée sur Pt en octadécane-9.10, F. 127° ; elle est réduite par l'amalgame de Na dans l'alcool absolu en octadécane-9, F. 47° .

P. CARRÉ.

Sur les difluorures aliphatiques; HENNE A. L., RENOL M. W. et LEICESTER H. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 938-940). — Etude de la fluoruration par le fluorure de Sb (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1400) des composés $\text{R} \cdot \text{CHX}_2$ en RCH_2F_2 , et de $\text{R} \cdot \text{CX}_2 \cdot \text{R}'$ en $\text{R} \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{R}'$. Les composés nouveaux suivants sont décrits : $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHF}_2$, Eb. : $7-8^\circ$; $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHF}_2$, Eb. : $119^\circ, 7$; $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}_3$, Eb. = $-0^\circ, 6$ à $-0^\circ, 2$; $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Eb. : $30^\circ, 8$; $\text{CH}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, Eb. : $59^\circ, 8$. Ils ont été chlorés en $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CClF}_2$, F. $50^\circ, 8$; $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CCl}_3$, F. $-12^\circ, 9$; $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_2\text{Cl}_5$, F. -2° à -1° ; $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_3\text{Cl}_7$, F. 10 à 15° , extrêmement visqueux; la chloruration paraît se faire de façon dissymétrique et porter d'abord sur le groupe méthyle voisin de CF_2 , on a en effet isolé $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{CH}_3$, F. 49° , $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, F. $58-60^\circ$, et $\text{CCl}_3 \cdot \text{CF}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, F. 52° .

P. CARRÉ.

Bromotrichlorométhane et iodotrichlorométhane; SIMONS J. H., SLOAT T. et MEUNIER A. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 435-436). — La déc. thermique du chlorure de trichloracétyle à 600° , du bromure de trichloracétyle à 400° , et de l'iodure de trichloracétyle à 140° , fournit respectivement CCl_4 , BrCCl_3 , Eb. : 104° , et ICCl_3 , Eb. : 142° ; il se forme aussi de l'hexachloréthane. Le bromure de trichloracétyle a été préparé par action de BrH sur le chlorure de trichloracétyle. Le trichloracétate de Na anhydre est obtenu en neutralisant l'acide trichloracétique par $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, dans l'alcool absolu, et évaporation de l'alcool. Le bromotrichlorométhane et l'iodotrichlorométhane ne forment pas de dérivés Mg; le dérivé iodé est transformé en hexachloréthane.

P. CARRÉ.

Diiodo-1.4-butane et tétrahydrofuran; HEISIG G. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 525-526). — Le diiodo-1.4-butane, Eb_1 : $105-110^\circ$, est obtenu avec un rendement de 51 0/0 par action de $\text{P} + \text{I}$ sur le tétrahydrofuran.

P. CARRÉ.

Fabrication du chlorure d'isoamyle. Un exemple de chloruration par le chlorure de thionyle; ROSS A. A. et BIBBINS F. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 255-256). — Description du procédé industriel, chlorure d'isoamyle : Eb. : $95-100^\circ$, $d_{15} = 0,8740$; rendements > 80 0/0.

L. SAUVE.

Action des acides minéraux sur les nitroparaf-

ines primaires; LIPPINCOTT S. B. et HASS H. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 118-120). — Traitées à reflux par SO_4H_2 85 0/0, les nitroparaffines fournissent les acides gras correspondants avec de bons rendements. La formation de $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ comme sous-produit, est constatée. Le nitro-1-propane traité par SO_4H_2 100 0/0 donne l'acide propionohydroxamique avec de bons rendements, cristaux ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), F. $92,5-93^\circ, 5$.

L. SAUVE.

Propriétés détersives des sulfonates d'éthers; VAN ANTWERPEN F. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 64-66). — Ces substances nouvelles présentent des avantages sur les savons puisqu'elles sont utilisables en présence des eaux dures. Elles sont stables vis-à-vis des solutions acides ou alcalines même chaudes et de ce fait, elles remplacent avantageusement les sulfates alcooliques et les esters sulfonés utilisés comme détergents et qui, dans certaines conditions d'humidité et d'acidité, se décomposent en libérant SO_4H_2 .

L. SAUVE.

Esters du sulfosuccinate de sodium; CARYL C. R. et ERICKS W. P. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 44-47). — L'ester dioctylique (Aérosol OT 100 0/0) est la plus active des substances mouillantes décrites jusqu'ici.

L. SAUVE.

A propos du spectre Raman des borates trialcoyliques; MILONE M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 582-583). — En réponse à une note de Kahovec (*Z. Phys. Chem. [B]*, 1938, **40**, 135) sur le spectre Raman des borates trialcoyliques, l'auteur définit quelques caractères physiques des borates triméthylrique et triéthylrique.

M. MARQUIS.

Variations des parachors avec la température et avec la constitution dans la série des alcools tertiaires; OWEN K., QUAYLE O. R. et BEAVERS E. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 900-905). — Détermination des tensions superficielles et des parachors des : méthyléthylpropyl-, éthyléthylpropyl-, méthylpropylpropyl-, éthylpropylpropyl-, tripropyl-, méthylméthyléthyl-, méthylméthylpropyl-, méthylméthylbutyl-, méthyléthyléthyl-, tri-éthyl-, méthylméthylhexyl-, méthyléthylhexyl-, méthylpropylhexyl-, méthylbutylhexyl-, méthylamylhexyl-, et triméthyl-carbinols. Les parachors augmentent avec la température, approximativement de 0,2 0/0 par 10° . L'influence de la substitution dans le triméthylcarbinol est la plus prononcée pour les premiers CH_3 ajoutés; elle devient plus régulière quand la longueur de la chaîne carbonée augmente; les valeurs calculées pour cette influence de CH_2 sont en accord avec celles observées.

P. CARRÉ.

Sur la constitution de l'alcool linoléylique préparé par réduction de l'acide linoléique au moyen du sodium; KASS J. P., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 482-483). — L'alcool linoléylique obtenu en réduisant le linoléate de méthyle par Na et l'alcool est un mélange d'octadécadiène-9.12-ol-1 et d'octadécadiène-10.12-ol-1. Les propriétés physiques de cette substance se trouvent modifiées avec le temps quand elle est conservée à l'abri de l'oxygène.

P. CARRÉ.

Non réaction de l'oxyde d'éthylène avec le méthanol; JONES J. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 527-528). — Les essais effectués pour obtenir l'éther monométhylrique du glycol par action de CH_3O sur l'oxyde d'éthylène sont restés infructueux.

P. CARRÉ.

Triacoxo-1.3.3-butanes; NORRIS R. O., VERBANC J. J. et HENNING G. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 887). — On a préparé par addition de l'alcool correspondant au vinylacétyle, le triéthoxy-1.3 3-butane $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, CII_3 , Eb_3 : $70-71^\circ$; le tri-n-

propoxy-1.3.3-butane, Eb₇ : 118-120°; et le tri-n-butoxy-1.3.3-butane, Eb₃ : 120°; lesquels, traités par l'anhydride acétique, perdent une molécule d'alcool pour donner respectivement, le diéthoxy-1.3-butène-2 C₂H₅O.CH₂.CH=CH(CO₂C₂H₅).CH₃. Eb₂₀ : 70-74°; et le di-n-butoxy-1.3-butène-2, Eb₅ : 96-97°. P. CARRÉ.

Préparation et dosage du tétraméthylacétal du glyoxal; GRANDGAARD D. H. et PURVES C. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 428-429). — Le sulfate de glyoxal, facilement obtenu par action de l'oleum sur le tétrachlorure d'acétylène, chauffé avec une solution de Cl₂Ca dans CH₂O, fournit presque quantitativement l'acétal tétraméthylétique du glyoxal, Eb₇₅ : 139°. Eb₁₀₀ : 98-100°, D₄²⁰ = 0,987; cet acétal est hydrolysé quantitativement en glyoxal qui peut être dosé par les méthodes habituelles, il peut donc constituer un étalon stable et facilement accessible pour le dosage colorimétrique du glyoxal. P. CARRÉ.

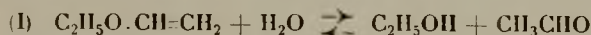
Synthèse d'éthers-acétals au moyen des halogéno-3-éthers; PAJOMAA M. H. et KASKI T. K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 317-318). — Le dérivé Mg de l'oxyde de méthyle et de chloro-3-propyle a été condensé avec l'orthoformiate d'éthyle en diéthylacétal de l'aldéhyde γ-méthoxybutyrique

CH₃-O.CH₂-CH₂.CH₂-CH(O₂C₂H₅)₂, Eb₅₋₆ = 71-74°, avec un rendement de 18 0/0 de la théorie. P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des cétals cycliques de cétones acycliques; SALMI E. J. et RANNIKKO V. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 600-604). — On a préparé, par condensation de diverses cétones acycliques avec certains glycols, sous l'influence de Cl₂Ca, les cétals cycliques suivants : Triméthylène-cétal de l'acétone (CH₃)₂C<O.CH₂>CH₂, Eb₇₅₈ : 124-124°; butylène-1.3-cétal de l'acétone, Eb₇₅₈ : 130-131°; éthylène-cétal de la méthyléthylcétone (CH₃)(C₂H₅)C<O.CH₂>CH₂, Eb₇₆₃ : 115°, 4-

116°, 2; propylène-1.2-cétal de la méthyléthylcétone, Eb₇₅₉ : 122°, 5-123°, 4; triméthylène-cétal de la méthyléthylcétone, Eb₇₇₁ : 146°, 2-147°; butylène-1.3-cétal de la méthyléthylcétone, Eb₇₆₆ : 151-152°; éthylène-cétal de la méthyl-n-hexylcétone, Eb₁₁ : 88-89°; propylène-1.2-cétal de la méthyl-n-hexylcétone, Eb₉ : 84-86°; triméthylène-cétal de la n-hexylcétone, Eb₁₀ : 104-106°; butylène-1.3-cétal de la méthyl-n-hexylcétone, Eb₂ : 81-82°; éthylène-cétal de la pinacone, Eb₇₆₀ : 147-147°; 5; propylène-1.2-cétal de la pinacone, Eb₇₆₀ : 55-56°; triméthylène-cétal de la pinacone, Eb₇₅₇ : 172-174°; butylène-1.3-cétal de la pinacone, Eb₈ : 57°; éthylène-cétal de l'oxyde de mésityle, Eb₇₆₀ : 155-156°; propylène-1.2-cétal de l'oxyde de mésityle, Eb₉ : 47-48°. P. CARRÉ.

Sur la vitesse d'hydrolyse de l'oxyde de vinyle et d'éthyle; ZAKORTA A. et WEIMANN K. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 229-240). — On étudie la vitesse d'hydrolyse de l'oxyde de vinyle et d'éthyle et de l'oxyde de vinyle symétrique. La réaction (I) est fortement accélérée par



les ions H⁺ et il s'y superpose l'équilibre :



Ces 2 équilibres sont fortement orientés vers la droite et en raison de la grande vitesse du 2^o on peut remplacer l'étude cinétique de (II) par celle de (I). Les éthers



oxydes ont été préparés d'après Sigmund et Uchann (*Monatsh.*, 1929, **51**, 234) par catalyse en présence de kaolin, on suit la réaction soit en titrant l'aldéhyde au sulfure ce qui donne des résultats peu précis soit par méthode dilatométrique simplifiée (*Trans. Farad. Soc.*, 1929, **25**, 59). On constate la proportionnalité entre la vitesse d'hydrolyse et la concentration en H⁺. Pour C₂H₅O.CH=CH₂ on trouve à p_H 1 K = 1,73·10² en moyenne. H. WAHL.

La fréquence éthylénique dans les éthers vinyliques; KIRRMANN A. (*C. R.*, 1939, **208**, 353-355). — L'éthoxyéthylène CH₂=CH-O-C₂H₅ (Eb. : 35°, 36°, d₁₉ = 0,7552, n₁₉ = 1,3772), l'éthoxy-1-propylène CH₂=CH-O-C₂H₅ (Eb. : 63°, d₁₉ = 0,778, n₁₉ = 1,391) et l'éthoxy-2-propylène CH₂=CH(O-C₂H₅).CH₃ (Eb. : 58°, d₁₉ = 0,771, n₁₉ = 1,388) ont été préparés par action de P₂O₅ sur les acétals correspondants et leur spectre a été étudié au point de vue de fréquences caractéristiques. L'éthoxyéthylène présente 2 raies dans la région éthylénique, 1611 et 1635, sans que ce phénomène surprenant puisse être expliqué par la présence d'un isomère ou d'une impureté accidentelle. L'éthoxy-1-propylène a une raie un que à 1666; décalcation faite de l'effet moyen du groupe CH₃, on arrive à 1638, ce qui conduit à considérer la raie 1635 comme la raie normale de l'éthoxyéthylène. Le décalage de la raie éthylénique (1620) dû au groupe éthoxy est donc positif comme celui du groupe acetoxy; il est en outre de sens inverse de celui des halogènes, ce qui exclut l'hypothèse d'un effet de polarité. Enfin l'éthoxy-2-propylène, non justiciable de la règle d'additivité, a une fréquence 1654, donc abaissée par rapport à son isomère, ce qui l'éloigne également des halogénures.

Y. MENAGER.

La réaction de l'oxyde d'argent sur le sulfure de vinyle; RUGH W. L. et ERICKSON A. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 915-916). — La formation d'oxyde de vinyle par action de Ag₂O sec sur le sulfure de vinyle, signalée par Semmler (*Ann. Chem.*, 1887, **241**, 92), n'a pu être reproduite; dans les mêmes conditions, l'action de l'oxyde d'Ag humide sur le sulfure de vinyle ne donne pas d'aldéhyde acétique. Lorsque le sulfure de vinyle est chauffé avec Ag₂O sec, jusqu'à ébullition, il se produit une violente explosion. Le sulfure de vinyle, Eb₇₅₉ : 83°, 5-84°, a été préparé par action de HOK sur le sulfure de β.β'-dibrométhyle.

P. CARRÉ.

Aldéhyde formique à partir de percarbonate; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 433-437). — On obtient de l'aldéhyde formique lorsqu'on distille du percarbonate de K avec O₂H₂ en présence de O₂Pb (*ibid.*, 1937, **20**, 398). — La même réaction peut se faire à froid en présence d'une peroxydase extraite du raifort sauvage, du navet ou du champignon. Les trois préparations étant également actives, les expériences quantitatives ont été faites avec la peroxydase de raifort, dont le pouvoir catalytique a été déterminé par rapport à O₂H₂ 0,01 n. La quantité d'aldéhyde formique obtenue dans la réaction de O₂H₂ sur le percarbonate est indépendante du mode de mélange des réactifs (on doit seulement veiller à ce que la température ne dépasse pas 4°); elle croît linéairement avec le temps, un peu plus lentement que la masse de ferment introduite, et proportionnellement à la concentration de O₂H₂; on a donc intérêt à employer de fortes concentrations pour atteindre et dépasser le seuil du dosage de l'aldéhyde. Cette formation d'aldéhyde formique à partir du percarbonate et de O₂H₂ est rattachée par l'auteur au rôle joué d'après lui (*ibid.*, 1937, **20**, 387) par ces deux composés dans la photolyse de CO₂.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

Sur la cinétique de la polymérisation des aldéhydes. V. La formation de polyoxyméthylène à chaînes homogènes et sur leur différenciation

d'après la constante de vitesse de dissolution; LOBERING J. et JUNG K. Ph. (*Monatsh.*, 1937, **70**, 281-296). — On a obtenu des produits de polymérisation du trioxyméthylène en faisant agir sur sa solution aqueuse des catalyseurs. Selon la température, la concentration, le catalyseur, on obtient des composés différents par la longueur de la chaîne et qui se caractérisent par les constantes de vitesse de dissolution. Amorce d'une théorie de la polymérisation.

H. WAHL.

Préparation de l'aldéhyde l-glycérique et du l (-) acétone-glycérol; BAER E. et FISCHER H. O. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 761-765). — Le l-mannitol, dérivé hexacétylé F. 122-123°, *triformal*, F. 227°, dérivé triacétonique, F. 69-70°, a été transformé en *diacétone-1.2.5.6-l-mannitol*, F. 122°, dont l'oxydation par le tétracétate de Pb fournit l'aldéhyde acétone l-glycérique, Eb₁₁: 40°, 5-41°, 5, α_D = -67°, 9, hydrolysée en aldéhyde l-glycérique, *dimédone* C₁₉H₂₆O₅, F. 198°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone* F. 147-148°, réduite en l (-) acétone-glycérol, Eb₈: 72-72°, 5, α_D = -14°, 25.

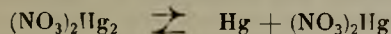
P. CARRÉ.

Synthèse de t-butylcétones aliphatiques; WHITMORE F. C., NOLL C. I. et MEUNIER V. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 683-684). — La réaction des dérivés organo-Mg sur la triméthylacétamide fournit les t-butylcétones avec de bons rendements (42 à 78 0/0). On a ainsi préparé: la *méthyl-γ-butylcétone* (pinacone), Eb₇₄₆: 105°, l'*éthyl-t-butylcétone*, Eb₇₂₉: 124°, 5, *oxime*, F. 84°, 5-85°, 5, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 143°, 5-144°, 5; la *n-propyl...*, Eb₇₃₈: 145°, *oxime*, F. 78-78°, 5, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 116-116°, 5; l'*isopropyl...*, Eb₇₄₄: 134-135°, *oxime*, F. 143-144°; la *n-butyl...*, Eb₇₄₅: 166°, *oxime*, F. 59°, 5-60°, 5, *semicarbazone*, F. 144°, 5-145°; la *s-butyl...*, Eb₇₄₅: 156-157°, *oxime*, F. 87-88°; et la *n-amyl...*, Eb₇₄₅: 184-185°, *semicarbazone*, F. 140-140°, 5, *dinitrophénylhydrazone*, F. 99-100°. La réaction du chlorure d'isobutyle-Mg donne 42 0/0 de triméthylacétonitrile, et 1 0/0 seulement de cétone, *oxime*, F. 72-73°; la réaction du chlorure de t-butyle-Mg fournit 73 0/0 de triméthylacétonitrile, Eb₇₃₃: 103°, 5.

P. CARRÉ.

Sur l'hydrogénation de l'acétone; FORESTI B. (*Chimica e industria*, 1938, **20**, 692). — 27° Congrès de la Société Italienne pour le progrès des Sciences, Bologne, 4-11 septembre 1938.

Un nouveau réactif général des formes énoliques: le nitrate mercureux. IV. Interprétation du mécanisme de la réaction; ZAPPI E. V. et MANINI A. (*An. Asoc. Quim. Arg.*, 1938, **26**, 89-105). — La propriété que possèdent les énols et autres substances à doubles liaisons actives de réduire les solutions de nitrate mercureux en Hg métallique est expliquée par l'établissement dans cette solution d'un équilibre. Le nitrate mercurique, plus réactif, donne



avec les substances à formes énoliques des complexes peu solubles qui, en précipitant, déplacent l'équilibre vers la droite, ce qui entraîne la précipitation de Hg métallique finement divisé.

G. LAPLACE.

Transformation des acides organiques en cétones par l'intermédiaire des sels de plomb; KENVER J. et MORTON F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 452-456). — La décomposition des sels de Pb des acides organiques, entre 280 et 300°, fournit les cétones avec des rendements de 50 à 90 0/0 de la théorie. Ces sels de Pb sont fusibles au-dessous de leur température de décomposition. Les décompositions ont été effectuées dans le cas des sels de Pb des acides: acétique, F. 190-

200° (pour le sel de Pb), (Rendement en acétone, 78,5 0/0); propionique, F. 190-200° (73,8 0/0); butyrique, F. 160° (65,7 0/0); caproïque, F. 95° (54,1 0/0); œnanthique, F. 85° (91,89 0/0); caprylique, F. 100° (71,6 0/0); pélargonique, F. 95-100° (82,1 0/0); undécanoïque, F. 90-92° (78,2 0/0); laurique, F. 98° (80,1 0/0); stéarique, F. 120° (80,17 0/0); phénylacétique, F. 50-70° (81,77 0/0); hydrocinnamique, F. 50° (73 0/0); phénylbutyrique, F. 35° (43,4 0/0); phénylvalérique, F. 40° (70,5 0/0); undécylénique, F. 50° (39-41 0/0); chaulmoogrique, F. 95° (58 0/0) de *chaulmoogrone*, F. 59°, 5, hydnocarpique, F. 52° (50 0/0) d'*hydnocarponne*, Eb_{0,8} = 186-187°; subérate monométhylque, F. 25° (70,5 0/0); azélate monométhylque, F. 130-160° (58,3 0/0); sébaçate monométhylque, F. 160° (51,87 0/0); sébaçate monoéthylque, F. 180° (pour le sel de Pb) (57,8 0/0). On a aussi préparé la *diphényl-1.7-heptanone-4*, Eb_{0,8} = 186-187°, la *diphényl-1.9-nonanone-5*, Eb_{0,5} = 205-207°, *oxime*, F. 43°, et l'*acide nonadécane-10-dicarbonique-1.19*, F. 53° (avec le sébaçate de Pb et de méthyle).

P. CARRÉ.

La décomposition thermique des sels de plomb de quelques α-oxyacides; KENVER J. et WAIN R. L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 456-459). — Par déc. pyrogénée, le diphenylglycolate de Pb a donné de la fluorénone; le benzilate de Pb, de l'acide diphenylacétique, du tétraphényléthane et de la benzophénone; le cyclohexanol-carbonate-1 de Pb, du cyclohexène, et de l'acide 3-tétrahydrobenzoïque; le cyclopentanol-carbonate-1 de Pb, de l'acide cyclopentène-1-carbonique-1; le méthyl-4-cyclohexanol-1-carbonate-1 de Pb, de l'acide méthyl-4-cyclohexène-1-carbonique-1, F. 135-137°, 5; et le cycloheptanol-carbonate-1 de Pb, du cycloheptène et de l'acide cycloheptène-carbonique.

P. CARRÉ.

Dialcoxyacétones symétriques; HENZE H. R. et ROGERS B. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 433-435). — Les dialcoxyacétones symétriques ont été préparées par oxydation des dialcoxypropanols symétriques obtenus à partir de la dichlorhydrine symétrique de la glycérine, avec un meilleur rendement qu'en appliquant la réaction de Claisen aux alcoxyacétates d'alcoyle. On a préparé: les *dialcoxypropanols* (ROCH₂)₂CHOH, avec R = CH₃, Eb₀: 65°, 5-66°; C₂H₅, Eb₂: 61°, 5-62°; n-C₃H₇, Eb₂: 82-83°; isopropyle, Eb₂: 74-75°; n-C₄H₉, Eb₂: 104-105°; isobutyle, Eb₄: 105-105°, 5; *sec.*-butyle, Eb₃: 95-96°; n-C₅H₁₁, Eb₂: 124-125°; isoamyle, Eb₂: 125-126°; et les *dialcoxyacétones* (R.OCH₂)₂CO, avec R = CH₃, Eb₁₈: 78-78°, 5, *dinitrophénylhydrazone*, F. 119°, 5-120°, 5 C₂H₅, Eb₃₅: 105-105°, 5, *semicarbazone*, F. 90-91°; n-C₃H₇, Eb₂₈: 124-125°, *semicarbazone*, F. 85°, 5-87°; isopropyle, Eb₁: 75-76°, 5; n-C₄H₉, Eb₃: 111°, 5-112°, 5, *semicarbazone*, F. 82°, 5-83°, 5; isobutyle, Eb₁: 91-93°; *sec.*-butyle, Eb₁: 128-129°, 5; et isoamyle, Eb₁: 120-122°. P. CARRÉ.

L'instabilité des sels d'ammonium des acides gras élevés; KENCH J. E. et MALKIN T. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 230-232). — Etude de la stabilité des sels d'Am des acides heptoiq. à stéarique, par analyse chimique et rayons X. Les sels neutres perdent facilement NH₃ pour donner des sels acides plus stables. Tandis que les P. F. des sels de Na de ces acides présentent l'alternance, les P. F. des sels acides d'Am croissent régulièrement avec le nombre de C; les P. F. de ces sels acides sont les suivants: C₇, 45°; C₈, 54°; C₁₀, 68°; C₁₁, 72°; C₁₂, 77°; C₁₃, 81°; C₁₄, 84°; C₁₅, 86°; C₁₆, 89°; C₁₇, 91°; C₁₈, 93°. La neutralisation des acides gras par NH₃ dans l'alcool donne des sels qui se rapprochent des sels neutres: la neutralisation dans l'éther donne les sels acides. Les résultats de l'analyse chimique sont confirmés par l'examen aux rayons X; les deux séries de raies des sels neutres et acides s'écartent d'autant plus que le nombre d'atomes de C est plus grand.

P. CARRÉ.

L'influence des substituants sur la réactivité additive des dérivés de l'éthylène, mécanisme de la réaction; ANANTAKRISHNAN S. V. et VENKATARAMAN R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 224-229). — Le mécanisme de l'addition de Br aux acides tiglique et *trans*-crotonique, dans l'acide acétique est complexe. L'influence des catalyseurs positifs comme ICl et BrH combinée avec celle du catalyseur négatif Br₃Sb, s'explique le mieux par un mécanisme par chaîne, pour lequel un mécanisme est donné. Pour une concentration suffisante du catalyseur, la réaction paraît devenir bimoléculaire. Dans ces conditions, la comparaison des réactions d'addition par une méthode de compétition devient possible.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des acides cérébrique et nerveux; MÜLLER A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 615-619). — Il est montré que l'acide nerveux naturel (du cerveau), est vraisemblablement formé en grande partie d'acide *cis-n* tétracosène-15-oïque-1, CH₃·(CH₂)₇·CH=CH·(CH₂)₁₃·CO₂H. L'acide crucial est réduit en alcool érucylique, F. 34°, lequel + PBr₃ donne le *bromo-1-docosène-1.3*, F. 8°, qui, condensé avec le malonate d'éthyle sodé, conduit à un mélange des acides *cis-* et *trans-tétracosène-15-oïques-1*, séparés par cristallisation fractionnée dans l'acétone dans les isomères *cis*, F. 41° (identique avec l'acide nerveux) et *trans*, F. 70°,6. Le mélange des acides a été hydrogéné en *acide tétracosanoïque*, C₂₄H₄₈O₂, F. 84°, dont le dérivé bromé-2, F. 74°, a été hydrolysé en *acide oxy-2 tétracosanoïque*, F. 99°,7, qui a été scindé en ses formes optiquement actives par l'intermédiaire des sels de strychnine *acide l*, F. 99°, α_D²⁰ = -3°,13 dans l'acétol. L'addition de Br à l'acide tétracosanoïque donne l'acide dibromo-15.16 qui a été bromé en *acide tribromo-2.15.16-tétracosanoïque*, cristallisé, lequel, traité par INa, fournit l'*acide-iodo-2-tétracosène-15-oïque-1*, solide, hydrolysé en *acide oxy-2-tétracosène-15-oïque-1* (mélange des isomères *d. l. cis* et *trans*).

P. CARRÉ.

Etude de la réaction de Reformatsky, méthode de préparation de l'ester bromacétique; NATELSON S. et GOTTFRIED S. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 970-971). — Les auteurs ont déterminé les meilleures conditions de préparation des acides dihydro- et tétrahydro-phénylacétiques par condensation de la cyclohexanone avec l'ester bromacétique; ils conseillent d'employer Zn en feuilles, bien décapé (à la toile émeri et non par HONa), d'effectuer la condensation à la température de 90-105°, dans un mélange à parties égales de benzène et de toluène, puis de déshydrater le produit de condensation par ClH; le rendement est de 60 à 70 0/0. Pour la préparation de l'acide bromacétique, qui est transformé en ester par l'alcool + SO₃H₂, on bromo l'anhydride acétique en présence d'une petite quantité de pyridine, ce qui forme CH₂Br.CO.O.CO.CH₃, puis on fait bouillir avec une proportion équimoléculaire d'acide acétique, ce qui régénère l'anhydride acétique et donne CH₂Br.CO₂H.

P. CARRÉ.

La vitesse d'hydrolyse et les coefficients d'extinction des acides gras halogénés dans l'ultra-violet; KAILAN A. et KUNZE F. (*Monatsh.*, 1938, 71, 373-423). — Etude de l'hydrolyse photochimique des acides halogénés gras en solution aqueuse à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure et mesure du rendement quantique. On étudie ainsi les acides mono di et trichloracétiques, α et β-chloropropioniques, mono et dibromacétiques, α-bromo et α,β-dibromo-propioniques, mono et diiodoacétiques, α-iodopropionique et chloroforme. On mesure simultanément les coefficients d'extinction pour divers λ et suit l'hydrolyse par acidimétrie et par argentimétrie. Pour des concentrations assez faibles (10⁻³ mol.g./litre), la vitesse d'hydrolyse est in-

dépendante de la concentration. On observe en plus de l'hydrolyse un dégagement de CO₂. C'est l'acide mono-iodoacétique qui se décompose le plus lentement, le tri-bromacétique qui se décompose le plus vite. On n'observe pas de relation entre le rendement quantique et l'absorption.

H. WAHL.

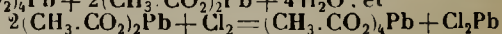
L'hydrogénation catalytique de quelques acides organiques en solution alcaline; ALLEN B. B., WYATT B. W. et HENZE H. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 843-846). — Etude du comportement de quelques oxy- et céto-acides et d'acides non saturés aliphatiques, à la réduction en présence de Ni Raney et de soude, sous pression élevée. Aux températures inférieures à 280°, et sous des pressions ne dépassant pas 330 atmosphères, les α- et γ-oxyacides ne sont pas altérés, tandis que les β-oxyacides sont réduits en acides correspondants. Les α- et γ-cétoacides sont facilement hydrogénés en oxyacides correspondants à température peu élevée. Les acides non saturés sont rapidement hydrogénés à 100°, ou à température plus basse. A 250°, et sous 330 atmosphères, l'acide formique est hydrogéné avec production de CH₄ et CO₂.

P. CARRÉ.

Composition de l'oxalate double de nickel et de potassium hydraté; BRINKLEY S. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 965-966). — L'analyse de l'oxalate double de Ni et K hydraté correspond à la composition K₂Ni(C₂O₄)₂ + 4 H₂O.

P. CARRÉ.

La préparation du tétracétate de plomb; OESPER R. E. et DEASY C. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 972-973). — Les auteurs préparent le tétracétate de Pb en combinant les deux procédés connus qui reposent sur les réactions : Pb₂O₄ + 8CH₃.CO₂H = (CH₃.CO₂)₄Pb + 2(CH₃.CO₂)₂Pb + 4 H₂O; et



P. CARRÉ.

La préparation de l'acide t-butylmalonique et de quelques-uns de ses dérivés; BUSH M. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 637-638). — L'acide t-butylmalonique, F. 183° (déc.), a été transformé en diéthylamide C₁₁H₂₂O₂N₂, F. 151°,3-151°,7, et en acide t-butylbarbiturique, C₈H₁₂O₃N₂, F. 235°,5-236°,8.

P. CARRÉ.

La préparation de l'acide t-butylmalonique à partir du chlorure de néopentyle; BUSH M. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 965). — Le mode de préparation de l'acide phénylmalonique indiqué par Ivanov et Spasov (*Bull.*, 1931, 49, 19) a été appliqué à la préparation de l'acide t-butylmalonique, F. 153-156°, qui est obtenu avec un rendement de 5,7 0/0 à partir du chlorure de néopentyle; le dérivé Mg de ce dernier est traité par CO₂, le complexe formé est traité par C₂H₅MgBr, puis de nouveau par CO₂; on isole en outre 22 0/0 d'acide t-butylacétique.

P. CARRÉ.

Sur l'action des mélanges du système anhydride sulfurique et eau sur l'acide citrique; QUARTAROLI A. et BELFIORI O. (*Ann. Chim. appl.*, 1938, 28, 297-301). — Etude de l'action des mélanges de SO₃ et OH₂ sur l'acide citrique. L'acide S₂O₇H₂ donne à froid avec un rendement élevé, de l'acide acétonique. SO₃H₂ pur ou légèrement dilué (jusqu'à 94 0/0, donne lentement à froid et rapidement à chaud de l'acide acétonedicarbonique et du CO. SO₃H₂ plus dilué donne à chaud de l'acide acétonique avec un optimum de rendement à la concentration de 60 0/0. La production d'acide acétonique avec des acides plus ou moins dilués (SO₃H₂, ClH, BrH, etc.) est due à une déshydratation indirecte.

M. MARQUIS.

La réaction acide citrique → acide cis-acétonique; JOHNSON W. A. (*Chemistry Industry*, 1939, 58,

56). — 5 à 6 0/0 du citrate mis en présence de coupes minces de muscle de Pigeon sont convertis en acide aconitique. Inversement, ce dernier acide fournit 84-87 0/0 d'acide citrique dans les mêmes conditions. La somme acide citrique + acide aconitique décroît par fermentation anaérobie, probablement à cause de la formation d'acide iso-citrique. L'enzyme est très active, elle est soluble dans H₂O entre pH 5 et pH 8 (pH optimum 7,4).
L. SAUVE.

Electrolyse des sels de l'acide oenanthylique, seuls ou en mélange avec des nitrates; FICHTER F. et LEUPIN O. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 616-625). — 1° L'électrolyse de l'oenanthylate de K a donné les produits suivants : dodécane, hexène-1, hexanal, hexanol-2, hexanone, tous identifiés par leurs dérivés, et un *dodécanol tertiaire*, Eb₁₃ : 118-120°. 2° L'électrolyse des mélanges d'oenanthylate de Na et de NO₃Na a fourni comme produit principal du dodécane, et comme produits secondaires, sous forme de nitrates, de l'hexanol-1 et un *dodécanol*, Eb₁₂ : 116-118°, sans doute identique au précédent. Comparés à ceux des électrolyses faites antérieurement (*Ibid.*, 1935, **18**, pp. 18, 549, 1005; 1936, **19**, pp. 597, 880; 1937, **20**, pp. 156, 1578) sur les sels des acides propionique, butyrique et valérianique, les rendements en nitrates d'alcools sont faibles, sans doute parce que la formation préalable d'hexène est aussi moins importante. Cette formation de dodécanol à partir des sels de l'acide oenanthylique étant à première vue surprenante, on a cherché s'ils en faisaient également par décomposition du peroxyde de di-oenanthoyle : la décomposition explosive de ce peroxyde donne presque uniquement du dodécane et du CO₂, tandis que la décomposition lente fournit, à côté du dodécane, l'hexanol-1, l'hexanol-2 et de l'oenanthylate d'hexyle, mais pas de dodécanol. Les auteurs suggèrent que celui-ci pourrait être produit dans l'électrolyse par saponification d'un ester, produit lui-même par addition de l'hexène sur un nitrate ou sur un oenanthylate d'hexyle. (Allemand.)
Y. MENAGER.

Les acides n-aliphatiques élevés et leurs esters méthyliques et éthyliques; FRANCIS F. et PIPER S. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 577-581). Les n-acides aliphatiques et leurs esters ont été purifiés par distillation fractionnée et cristallisation, afin de réviser leurs P. F. et leurs points de resolidification P. S, qui seront indiqués successivement : *Acides*, C₁₄, 54°,4 et 53°,9; C₁₆, 62°,9 et 62°,4; C₁₈, 69°,6 et 69°,2; C₂₀, 75°,35 et 74°,9; C₂₂, 79°,95 et 79°,6; C₂₄, 84°,15 et 83°,8; C₂₆, 87°,7 et 87°,2; C₂₈, 90°,9 et 90°,4; C₃₀, 93°,6 et 93°,2; C₃₂, 96° et 95°,5; C₃₄, 98°,2 et 97°,8; C₃₆, 99°,9 et 99°,4; C₃₈, 101°,6; C₄₀, 106°,85 et 106°,5; C₁₇, 61°,3 et 60°,85; C₁₉, 68°,65 et 68°,2; C₂₁, 74°,3 et 73°,7; C₂₃, 79°,1 et 78°,4; C₂₅, 83°,5 et 82°,7; C₂₉, 90°,3 et 89°,7. *Esters méthyliques des acides* : C₁₄, 18°,8; C₁₈, 38°,7 et 37°,7; C₂₀, 45°,8 et 45°,2; C₂₂, 52°,7 et 51°,7; C₂₄, 57°,8 et 57°,5; C₂₆, 62°,9 et 62°,5; C₂₈, 66°,7 et 66°,4; C₃₀, 70°,8 et 70°,4; C₃₂, 74°,1 et 73°,6; C₃₄, 77°,2 et 76°,9; C₃₆, 80°,3 et 79°,9; C₃₈, 82°,7 et 82°,3; C₄₀, 91°,4 et 91°; C₁₇, 28°,6 et 28°,1; C₁₉, 38°,9 et 38°,4; C₂₁, 47°,2 et 46°,6; C₂₃, 54° et 53°,5; C₂₅, 59°,5 et 59°,2; C₂₉, 68°,8 et 68°,3. *Esters éthyliques des acides* : C₁₈, 31°,4 et 30°,95; C₂₀, 40°,54 et 40°,15; C₂₂, 48°,25 et 47°,7; C₂₄, 54°,35 et 54°,2; C₂₆, 59°,95 et 59°,5; C₂₈, 64°,6 et 64°,3; C₃₀, 68°,45 et 68°,35; C₃₂, 72°,5 et 72°; C₃₄, 75°,4 et 75°,2; C₃₆, 78°,6 et 78°,3; C₃₈, 80°,5 et 80°,3; C₄₀, 90°,5 et 90°,3; C₁₇, 25°,7 et 25°,4; C₁₉, 36°,1 et 35°,8; C₂₁, 41°,5 et 43°,95; C₂₃, 51°,4 et 51°,1; C₂₅, 57°,15 et 56°,85; C₂₉, 66°,6 et 66°,3. Ces valeurs correspondent aux modifications α pour les esters éthyliques et β pour les esters méthyliques; on a aussi déterminé les P. F. d'un certain nombre de modifications γ, et étudié le dimorphisme de quelques-uns de ces esters.
P. CARRÉ.

La stabilité thermique des chloroformiates et des carbonates; BOWDEN S. T. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 310-314). — Les essais de préparation du carbonate de triphénylméthyle [(C₆H₅)₃C]₂CO₃, par action de COCl₂ sur le sel de K du triphényl carbinol, donnent, à peu près quantitativement le chlorure de triphénylméthyle, ce que l'auteur explique par l'instabilité du chloroformiate ClCO₂C(C₆H₅)₃. Tandis que les chloroformiates d'alcoyle sont relativement stables, le chloroformiate de benzyle, Eb₂₀ : 103°, est instable, et le chloroformiate de benzhydryle ne peut être obtenu. On a aussi étudié la stabilité des carbonates de benzyle, Eb_{13.5} : 200-201°, et de benzhydryle, F. : 123°, laquelle diminue avec l'accroissement du poids moléculaire.
P. CARRÉ.

Sur la vitesse de saponification des di- et trichloroacétates de méthyle; DKRABAL R. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 298-308). — Ces réactions ne pouvant être étudiées facilement directement, on emploie la méthode de Landolt qui permet de calculer les valeurs suivantes : Dichloroacétate, constante de saponification acide K_a = 0,0140, constante de saponification en milieu neutre K₀ = 0,0013, et en milieu alcalin K_b = 120000. Pour le trichloroacétate K_a = 0,055 et K_b = 790.000.0.
H. WAHL.

La polymérisation thermique de l'octadécatriène-9,11,13-ate d'éthyle et des octadécadiène-9,11- et 9,12-ates d'éthyle; BROD J. S., FRANCE W. G. et EVANS W. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 114-118). — Si on chauffe un mélange d'octadécadiènes (9,11 et 9,12) d'éthyle à 300°, on atteint un équilibre au bout de 5 heures avec formation de 74 0/0 de dimère, accompagné de faibles proportions de polymères plus élevés. Le monomère non modifié est composé surtout d'ester 9,12. Il est probable que cet ester s'isomérisse d'abord en ester 9,11 qui est ensuite transformé en dimère. L'octadécatriénate d'éthyle donne exclusivement un dimère (73 0/0) qui renferme probablement un noyau hydroaromatique à 6 chaînons. Dans les deux cas, les dimères obtenus sont des huiles jaune pâle et visqueuses.
L. SAUVE.

Sur le comportement des lactones saturées lors de l'hydrogénation catalytique. Communication préliminaire; WESSELY F., MÜNSTER A. et WANG S. (*Monatsh.*, 1937, **71**, 27-29). — La lactone de l'acide β-oxy-isopropyl-malonique n'est pas touchée par l'hydrogénation tandis que l'acide β-phényl-β-propiolactone-α-carbonique donne rapidement une molécule de toluène et une d'acide malonique. On se propose d'étudier cette réaction.
H. WAHL.

La vitesse de la réaction haloforme, influence de la nature des halogènes; SUTHERLAND L. H. et ASTON J. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 241-244). — La vitesse de déc. du chlorodibromoacétate par HONa a été déterminée à plusieurs températures, dans l'eau et dans l'alcool; elle est trouvée du 1^{er} ordre mais non indépendante du solvant; l'énergie d'activation est de 32 000 cal. dans l'eau et de 39.000 cal. dans l'alcool. La vitesse de déc. du chlorobromofluoroacétate par HONa a aussi été déterminée, mais n'a pas été interprétée; elle est influencée par l'ion OH.
P. CARRÉ.

Recherches sur l'éther acétonedicarbonique. II; JACINI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 592-595). — *Semioxamazone de l'éther acétonedicarbonique* F. 116°. Traité à froid par NH₃ à 20 0/0, ce composé donne la *semioxamazone de l'α-oxv-α-éthoxy-γ-pyridine* F. 271°. En traitant à 35°, la thiosemicarbazone de l'éther acétonedicarbonique F. 118° par SO₂H₂ concentré, on obtient le composé C₆H₁₁N₃O₃S F. 133°. La semicarbazone de l'α,α'-dioxv-γ-pyridone a été transformée en la phénylhydrazone correspondante.
M. MARQUIS.

Préparation et cyclisation des monoacyléthylènediamines; HILL A. J. et ASPINALL S.R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 822-825). — On a préparé, par réaction des esters sur l'éthylènediamine l'acétyléthylène-diamine, F. 51°, Eb₃: 128°, picrate, F. 175°, phénylurée, F. 191°, phénylthiourée, F. 172°; la propionyléthylènediamine, liquide, Eb₃: 130°, picrate, F. 148°, phénylurée, F. 180°, phénylthiourée, F. 143°; la benzoyléthylènediamine, liquide, chlorhydrate, F. 170°, phénylurée, F. 215°, phénylthiourée, F. 150°; et la *p*-toluyléthylènediamine, liquide, chlorhydrate, F. 172°, phénylurée, F. 191°, phénylthiourée, F. 173°. Ces acyléthylènediamines ont été déshydratées, par CaO ou par la chaleur seule, en imidazols correspondants avec des rendements presque quantitatifs: *Méthyl-2-dihydro-4.5-imidazol*, F. 103°, Eb.: 197°, picrate, F. 204°; *éthyl-2...*, F. 48°, Eb.: 200°, picrate, F. 137°; *phényl-2...*, chlorhydrate, F. 244°, picrate, F. 244°, phénylurée, F. 156°, phénylthiourée, F. 104°; *p-tolyl-2...*, chlorhydrate, F. 244°, picrate, F. 203°; phénylurée, F. 157°.

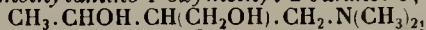
P. CARRÉ.

Sur les diméthylaminodioxypentanes et les diméthylaminotrioxylhexanes; MANNICH C. et SALZMANN O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 499-505).

— La condensation de la diméthylaminobutanone CH₃.CO.CH₂.CH₂N(CH₃)₂, avec CH₂O, suivie de réduction par l'amalgame de Na en milieu acide, fournit: 1° du diméthylamino-1-butanol-3; 2° du diméthylamino-1-(diméthylaminométhyl)-2-butanol-3,



3° du diméthylamino-1-oxyméthyl-2-butanol-3,



qui existe sous 2 formes diastéréomères, α, Eb₁₂: 133-135°, bromhydrate, F. 113°, bromhydrate du dérivé dibenzoylé, F. 224°, iodométhylate, F. 115°, et β, iodométhylate, F. 140°; ces deux isomères ont été transformés par SOCl₂ en diméthylamino-1-chlorométhyl-2-chloro-3-butane, α, Eb₁₂: 80°, chlorhydrate, F. 165°, bromhydrate, F. 164°, et β, Eb₁₁: 78°, chlorhydrate, F. 129-131°, bromhydrate, F. 148-149°; ces deux dérivés chlorés α et β, traités par INa dans l'acétone, conduisent au même chlorure de diméthyl-(β-chloréthyl-1-triméthylène)-ammonium CH₃.CHCl.CH <math display="block">\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}, chloraurate, F. 133°, ce sel ammonium régénère un mélange des bases chlorées α et β, par distillation dans le vide, traité par AgOH le sel ammonium donne le diméthylamino-1-méthylène-2-chloro-3-butane, F. 179°; 4° une huile épaisse qui paraît être un mélange de diméthylamino-trioxyhexanes, dont l'un semble avoir pour constitution, CH₃OH.CH₂.CHOH.CH(CH₂OH).CH₂.N(CH₃)₂, iodométhylate, F. 114°, iodométhylate du triacétate, F. 173-174°.

P. CARRÉ.

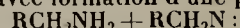
Sur le diméthylaminoisopropène; MANNICH C. et SALZMANN O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 506-510). — La condensation de la diméthylamine avec CH₂O et l'acétone fournit la diméthylamino-1-(diméthylaminométhyl)-2-butanone-3 CH₃.COCH[CH₂N(CH₃)₂], Eb₄₃: 91°, dibromhydrate, F. 250°, réduite par l'amalgame de Na en diméthylamino-1-(diméthylaminométhyl)-2-butanol-3, Eb₁₅: 98°, dibromhydrate, F. 248-249°, picrate, F. 195°, bis-iodométhylate, F. 251°, ce dernier a été dégradé en CH₃.CHOH.C(=CH₂).CH₂.N(CH₃)₂OH, perchlorate, F. 102-103°; le butanol précédent a été réduit par IH en diméthylamino-1-(diméthylaminométhyl)-2-butane, Eb.: 184°, Eb₁₃: 70°, dibromhydrate, F. 243°, diiodhydrate, F. 224° (déc.), et transformé par SOCl₂ en diméthylamino-1-(diméthylaminométhyl)-2-chloro-3-butane, Eb₁₂: 82°, dichlorhydrate, F. 200° (déc.); ce dernier, traité par la diméthylamine, fournit le bis-diméthylamino-1.3-(diméthylaminométhyl)-2-butane, Eb₂₀: 100°, diiodhydrate, prismes, trinitrate, F. 135° (déc.), iodhydrate du bis-iodométhylate, F. 211°; ce der-

nier a été dégradé en hydroxyde de (diméthylamino-méthyl-2-butényl-2)-triméthylammonium

CH₃.CH=C[CH₂N(CH₃)₂].CH₂.N(CH₃)₃OH, di-chloroaurate, F. 212°, di-chloroplatinate, F. 220°, et diméthylaminoisopropène CH₂=CH.C(=CH₂).CH₂.N(CH₃)₂, bromhydrate, F. 231°, chlorhydrate du dimère C₁₄H₂₆N₂.2HCl, F. 241-242°.

P. CARRÉ.

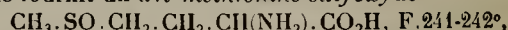
Etudes sur la photolyse de quelques composés organiques azotés. I. Diméthyl- et diéthyl-nitrosoamines. II. Amines aliphatiques; BAMFORD C. H. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 81-82). — I. L'irradiation de ce corps fournit NO et des radicaux dialcoylaminés [(CH₂N.)] qui donnent ensuite naissance à une amine secondaire et à un radical divalent qui se polymérise ensuite. L'irradiation prolongée donne des proportions considérables de H₂ par suite de la photolyse de l'amine secondaire et donne naissance à de petites quantités de N₂, CH₄ et C₂H₆ fournis par des réactions secondaires. II. Dans le cas des amines primaires ou secondaires, il y a d'abord départ d'un atome de H et formation d'un radical alcoylaminé ou dialcoylaminé. Ce départ de H est prouvé par l'obtention de C₃H₈ et de C₆H₁₄ quand l'irradiation est effectuée en présence de C₃H₈. Les radicaux alcoylaminés (RCH₂NH.) sont alors soumis à deux réactions avec formation d'une part de:



et d'autre part de RCH₂N:CHR + NH₃. Dans le cas de radicaux dialcoylaminés, la première réaction seule a lieu. Avec (CH₃)₂N, il y a d'abord scission d'un groupe CH₃ et le radical diméthylaminé formé réagit comme ci-dessus.

L. SAUVE.

Note sur le d.l-méthionine-sulfoxyde; MICHEEL F. et SCHMITZ H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 518). — L'oxydation de la d.l-méthionine par l'acide peracétique fournit un d.l-méthionine-sulfoxyde



qui est un isomère du d.l-méthionine-sulfoxyde, F. 220-230°, obtenu par G. Toennis (*Science*, 1938, **88**, 546).

P. CARRÉ.

Constantes diélectriques des solutions aqueuses de quelques acides aminés; LINDQUIST F. E. et SCHMIDT L. A. C. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1938, **22**, 307-316). — Détermination des constantes diélectriques de solutions aqueuses de glycine, de d.l-alanine, de d.l-proline, de l-hydroxyproline, de l-asparagine et de créatine à diverses températures et concentrations. Description de la méthode employée. Il existe une relation linéaire entre les concentrations de la glycine, de l'alanine et de la proline et les constantes diélectriques de leurs solutions aqueuses. Pour l'hydroxyproline, cette relation ne se vérifie pas exactement. Les moments dipolaires de la glycine et de la d.l-alanine ont été calculés. Discussion d'une relation possible entre les valeurs des constantes diélectriques et l'association des acides aminés en solution aqueuse.

(Anglais.) M. MARQUIS.

Etude de l'effet Raman, LXXXII. Composés azotés 10 acides α-amino et α-hydroxy-propionique et éthers; BURKARD O. et KANOVEC L. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 333-345). — Etude des acides α-amino-propioniques, N-diméthyl-amino-propionique. α-hydroxy-propionique. α-méthoxy-propionique, α-chloro-propionique, α-bromo-propionique estérifiés ou non par les alcools méthylique, éthylique isopropylique et n-butylique. Le remplacement du CH₃ de l'acide isobutylique par OH ou NH₂ ne change pas le spectre des éthers. Pour les acides, on a fait des mesures à la fois en solution et sur des cristaux mais sans pouvoir conclure Description de la préparation de l'acide N-diméthyl-α-amino-propionique, F. 189° à partir d'acide α-bromo-propionique et de diméthylamine. Ester méthylique Eb₁₂: 37°-5-

38°,5, $n_D = 1,4163$ ester éthylique, $Eb_{11} : 48^{\circ},0-48^{\circ},5$, $m_D = 1,4161$.
H. WAHL.

La condensation des α -céto-acides et des amides, acide pyruvique et acétamide; HERBST R. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 483-486). — Dans la réaction de condensation de l'acétamide avec l'acide pyruvique il se forme un produit secondaire, F. 115-116° (déc.), qui paraît être un complexe de 1 mol. d'acide α -oxy- α -acétaminopropionique avec 2 mol. d'acétamide, et qui représente probablement le 1^{er} stade de la condensation de l'acide pyruvique avec l'acétamide; ce complexe, traité par la phénylhydrazine, donne la phénylhydrazone de l'acide pyruvique; par l'action de la chaleur il se déc. avec formation d'acétamide, d'acide α -diacétaminopropionique, F. 189° (déc.) et d'acide α -acétaminoacrylique, F. 197° (déc.). Les diverses modifications apportées aux conditions de la condensation de l'acétamide avec l'acide pyruvique n'ont pas permis d'obtenir l'acide α -acétaminoacrylique comme produit principal.
P. CARRÉ.

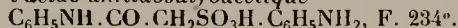
Les uréthanes comme anesthésiques locaux, γ -diéthylaminopropylcarbamates; SHRINER R. L. et HICKEY J. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 888-889). — On a préparé, à partir de la γ -diéthylaminopropylphthalimide, F. 144-145°, par l'intermédiaire de la γ -diéthylaminopropylamine, huile, $Eb : 167-170^{\circ}$, phénylthiourée, F. 116-118°,5, qui est condensée avec les chloroformates d'alcoyle, les γ -diéthylaminopropylcarbamates d'alcoyles ($C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.NH.COOR$, avec $R=CH_3$, $Eb_9 : 125-127^{\circ}$; C_2H_5 , $Eb_9 : 138^{\circ}$; $n-C_3H_7$, $Eb_{11} : 147-149^{\circ}$; $n-C_4H_9$, $Eb_{11} : 158-161^{\circ}$; isobutyle, $Eb_8 : 144-147^{\circ}$; $n-C_5H_{11}$, $Eb_{9-10} : 159-163^{\circ}$; isomyle, $Eb_2 : 139-143^{\circ}$; et n -hexyle, $Eb_{10} : 172-176^{\circ}$. Tous ces produits sont irritants à un degré plus ou moins prononcé; leur toxicité augmente avec la longueur de la chaîne alcoylée; le dérivé n -hexyle seul est doué d'une action anesthésique locale.
P. CARRÉ.

Préparation et propriétés de diacylurées dérivées d'acides aliphatiques ramifiées; STOUGHTON R. W., DICKISON H. L. et FITZHUGH O. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 408-410). — Les N-N'diacylurées $R.CO.NH.CO.NH.CO.R'$ ont été préparées avec: $R=acétyle$ et $R'=diméthyl-2.2-propionyle$, F. 105-106°; $R=acétyle$ et $R'=diméthyl-2.2-butyryle$, F. 118-119°; $R=acétyle$ et $R'=diméthyl-3.3-butyryle$, F. 120-121°; $R=R'=isobutyryle$, F. 111-112°; $R=isobutyryle$ et $R'=méthyl-2-butyryle$, F. 92-93°; $R=acétyle$ et $R'=diméthyl-2.2-valéryle$, F. 63-64°; $R=n-butyryle$ et $R'=diméthyl-2.2-propionyle$, F. 71-72°; $R=isobutyryle$ et $R'=diméthyl-2.2-propionyle$, F. 170-171°; $R=R'=isovaléryle$, F. 66-67°; $R=R'=méthyl-2-butyryle$, F. 87-88°; $R=n-butyryle$ et $R'=éthyl-2-butyryle$, F. 57-58°; $R=isobutyryle$ et $R'=éthyl-2-butyryle$, F. 75-76°; $R=isobutyryle$ et $R'=méthyl-2-valéryle$, huile; $R=acétyle$ et $R'=diméthyl-2.2-caproyle$, F. 77-78°; $R=n-butyryle$ et $R'=diméthyl-2.2-butyryle$, F. 66-67°; $R=isobutyryle$ et $R'=diméthyl-2.2-butyryle$, F. 147-148°; $R=R'=diméthyl-2.2-propionyle$, F. 206-207° (déc.); $R=éthyl-2-butyryle$ et $R'=éthyl-2-butyryle$, F. 77-78°; $R=méthyl-2-butyryle$ et $R'=diméthyl-2.2-butyryle$, F. 130-131°; $R=R'=éthyl-2-butyryle$, F. 86-87°; $R=R'=diméthyl-2.2-butyryle$, F. 163-164°. Les composés les plus ramifiés sont un peu plus résistants aux alcalis que les composés à chaîne normale. Ces urées sont douées de propriétés hypnotiques, leur activité relative a été déterminée.
P. CARRÉ.

Recherches sur la préparation des uréides sulfoacétiques; BODENDORF K. et SENGER N. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 571-576). — La condensation du sulfoacétate d'éthyle, $Eb_1 : 115-117^{\circ}$, avec l'urée, par C_2H_5ONa , fournit l'uréidosulfoacétate de Na

$NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3Na$. La réaction du dichlorure de l'acide sulfoacétique $ClCO.CH_2.SO_2Cl$, $Eb_1 : 86-87^{\circ}$, avec l'aniline et avec l'urée donne respectivement la dianilide sulfoacétique, F. 151°, et le chlorure de l'acide uréidosulfoacétique $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_2Cl$, lequel a été transformé par l'alcool en uréidosulfoacétate d'éthyle $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_2OC_2H_5$, F. 168°, et par l'aniline en uréidosulfanilide

$NH_2.CO.NH.CO.CH_2SO_2.NH.C_6H_5$, F. 204-205°. L'hydrolyse partielle du dichlorure d'acide donne le chlorure d'acétyle sulfonique $ClCO.CH_2.SO_3H$, F. 76-78°, lequel réagit avec l'urée pour former l'acide uréidosulfoacétique, et avec l'aniline pour donner le sel d'aniline de l'acide anilidosulfoacétique



P. CARRÉ.

Le dimorphisme de l' α -bromoisoalérianylurée; WATANABE A. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 145-149). — L' α -bromoisoalérianylurée peut exister sous deux formes dimorphes: 1) α obtenue par refroidissement lent de la solution dans CH_2O , de la bromoisoalérianylurée, cristaux tricliniques holoédriques F. inconnu car elle se transforme en β (description cristallographique); 2) β par chauffage de la forme α au bain d'huile à 120°. F. 152-153°, cristaux rhombiques-hémiédriques (description cristallographique).

(Allemand.)

J. E. COURTOIS.

La floculation de la solution aqueuse du cuprochlorure de trithiourée complexe; STORFER E. (*Monatsh.*, 1937, **70**, 236-250). — Non seulement les sels inorganiques mais encore certains produits organiques produisent cette précipitation. On constate que les composés dont la constante de dissociation est supérieure à 10^{-3} provoquent cette floculation. On a analysé les précipités et obtenu quelques composés nouveaux (tableau p. 243).

H. WAHL.

L' α -hydroxylaminoisobutyronitrile, intermédiaire de la synthèse du porphyréide et de la porphyrindine; PORTER C. C. et HELLERMAN L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 754). — Les auteurs ont légèrement modifié la préparation de l' α -hydroxylaminoisobutyronitrile, F. 100°, par addition de CNH à l'acétoxime, en traitant l'acétoxime (1,3 mol.) par CNNa (2,3 mol.) et le phosphate acide PO_4KH_2 (4,6 mol.), en solution aqueuse (540 cm^3 d'eau).
P. CARRÉ.

Etude de l'effet Raman. LXXX. Composés azotés 9. Nitriles. Dicyanogène et nitriles des acides non saturés; REITZ A. W. et SAVATHY R. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 131-143). — Spectres des nitriles méthyl-acryliques *cis* et *trans* diméthyl-acryliques, fumariques. Dicyanogène. Discussion sur l'attribution des raies. On obtient une fréquence CN de 2245 pour les nitriles aliphatiques, 2229 pour les nitriles aromatiques et 2220 cm^{-1} pour les dinitriles conjugués. H. WAHL.

Quelques réactions avec les diazohydrocarbures aliphatiques. II. Action sur les azoéthers; JOLLES E. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 496-504). — La phénylazocarbonamide réagit avec le diazométhane en donnant un composé $C_{17}H_{18}ON_6$ F. 174°,5 (décomposition) qui, traité par HOK alcoolique, donne un composé F. 152°,5. La *p*-chlorophénylazocarbonamide et la *p*-toluèneazocarbonamide réagissent de même avec le diazométhane en donnant respectivement les composés $C_{17}H_{16}N_6OCI$ F. 181°,5 et $C_{19}H_{22}N_6O$ F. 161°. La phénylazocarbonilindine, la phénylhydrazocarbonanilide, la phénylazoxycarbonamide et la phénylsemicarbazide ne réagissent pas avec le diazométhane. *p*-Chlorophénylhydrazocarbonate de méthyle (action du chlorocarbonate de CH_3 sur la *p*-chlorophénylhydrazine en solution pyridinique) F. 123-124°. En traitant ce composé par Cl_3Fe dans CH_3OH , il se forme le dérivé azoïque corres-

pendant F. 63° qui, traité par le diazométhane, donne le composé $C_{40}H_{48}O_8N_8Cl_4$ se décomposant entre 120° et 140°. β -naphtylhydrazocarbonate de méthyle se prépare comme l'hydrazo-composé précédent, F. 153°. Oxydé par MnO_2K , il donne le β -naphtylazocarbonate de méthyle huile rouge très dense qui, traitée par le diazo-

méthane, donne une huile jaune paille. M. MARQUIS.

Catalyse de l'hydrazine par le nickel de Raney; IRRERA L. (*Chimica e industria*, 1938, 20, 692). — 27^e Congrès de la Société Italienne pour le progrès des Sciences, Bologne, 4-11 septembre 1938.

COMPOSES AROMATIQUES

Préparation et propriétés chimiques des éthyl-3- et 5-pseudocumène et des l'éthylmésitylène; SMITH L. I. et KIESS M. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 284-288). — L'éthylmésitylène $C_6H_2(CH_3)_3(C_2H_5)$, Eb₂₀: 100°, Eb₇₂₅: 210°, F. — 15°, 5 à — 20°, a été préparé par action du sulfate d'éthyle sur le dérivé Mg du bromomésitylène, Eb₁₃: 102-103°, et en réduisant l'acétomésitylène par Zn amalgamé + ClH. On a préparé, de manière analogue: l'éthyl-3-pseudocumène $C_6H_2(CH_3)_3^{(2,4)}(C_2H_5)_3$, Eb₁₀: 87°, Eb₇₂₉: 214°, 5, liquide à — 50°, dérivé dinitré-5.6, F. 79-80°, dérivé diaminé-5.6, F. 84-85°, condensé avec l'acide acétique en éthyl-5-tétraméthyl-2.4.6.7-benzimidazol, F. 205°, 5, et avec la phénanthraquinone en éthyl-11-triméthyl 10.12 13-phénanthrophénazine, F. 242°, dérivé dibromé-5.6 $C_{11}H_{14}Br_2$, F. 63-66°, l'éthyl-3-pseudocumène a été oxydé en acide préhnitique; et l'éthyl-5-pseudocumène, Eb₁₁: 85°, 8, Eb₇₂₅: 210°, liquide à — 20°, oxydé en acide pyromellique. P. CARRÉ.

La condensation du propène et de l'isobutène avec le benzène en présence du chlorure ferrique anhydre; POTTS W. M. et CARPENTER L. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 663-664). — La condensation du propène et de l'isobutène avec C_6H_6 , en présence de Cl_3Fe , se produit à la température ordinaire, et avec des rendements plus élevés qu'à chaud; il se forme plus d'alcylbenzènes et moins de polymérisation que si la condensation est faite en présence de Cl_3Al . P. CARRÉ.

Sur la polymérisation thermique du styrène; JORDE W. (*Monatsh.*, 1937, 70, 193-201). — Étude de la polymérisation du styrène dans le toluène. Le styrène est purifié par distillation dans l'azote et le toluène par lavage et distillation sur Na. On suit la polymérisation soit par distillation (*Z. Phys. Chem. B*, 1936, 31, 275), soit par mesure de l'indice de réfraction qui donne à 0,7 0/0 près la quantité polymérisée. On étudie l'influence de la température, de la quantité de solvant, de l'oxygène, du verre. La nature du verre importe peu. Au contraire O a une grande influence, La vitesse de polymérisation croît beaucoup entre 80°, 0 et 120°, 0. La vitesse diminue avec la dilution; on contrôle enfin par les mesures de viscosité qui donnent une estimation de la longueur des chaînes (de 400 à 800 selon la dilution). H. WAHL.

Sur la polymérisation thermique du styrène essai d'interprétation systématique; BREITENRACH J. W. (*Monatsh.*, 1938, 71, 275-292). — On distingue dans ce phénomène plusieurs phases successives: amorçage de la réaction par activation ou formation de germes, accroissement de la longueur des chaînes ou polymérisation, arrêt ou désactivation, et enfin ramification des chaînes. On étudie au point de vue chimique les diverses réactions pouvant être envisagées et fait un essai de théorie cinétique de la réaction. H. WAHL.

L'effet promoteur du chlorure platinique sur le nickel Raney; REASENBERG J. R., LIEBER E. et SMITH G. B. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 384-387). — L'acide chloroplantinique ajouté au départ de la réduction est un fort promoteur pour l'hydrogénation catalytique en présence de Ni Raney, à la pression et à la température ordinaire. Il n'y pas de différence

d'activité entre des Ni Raney préparés avec des alliages à 30 0/0 et à 5 0/0 de Ni. L'alcali est un poison dans la réduction du nitrobenzène, du nitrotoluène et du nitro-phénétol; il diminue la vitesse de réduction de la méthyléthylcétone, de l'aldéhyde benzoïque, de certaines nitranilines et des nitrophénols. Les dérivés nitrés aromatiques ortho-substitués sont réduits plus rapidement que les dérivés méta correspondants, et ces derniers plus vite que les dérivés para. Le chlorure de Ni est un poison pour la réduction du nitrobenzène. Voir aussi Delépine et Horeau (*Bull.*, 1937, 4, 31).

P. CARRÉ.

Le β -nitrostyrolène dans la synthèse diénique; ALLEN C. F. H. et BELL A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 521-522). — Le β -nitrostyrolène $C_6H_5-CH=CH NO_2$, réagit par addition avec: le diméthyl-2.3-butadiène en donnant $C_{14}H_{17}O_2N$ (rendement 82 0/0), F. 96°; l'isoprène avec formation de $C_{13}H_{15}O_2N$ (rendement de 70/0 seulement), F. 52°; le diphenyl-2.3-butadiène, formation de $C_{24}H_{21}O_2N$ (rendement de 9 0/0), F. 175°; le diphenyl-1.4-butadiène (rendement de 40 0/0), F. 130°; la méthyléanthrone, formation de $C_{23}H_{13}O_3N$ (rendement de 3 0/0), F. 255°; le phellandrène, formation de $C_{18}H_{23}O_2N$ (rendement de 45 0/0), Eb₁: 190°; le cyclopentadiène, formation de $C_{11}H_{13}O_2N$ (rendement de 95 0/0), Eb₁: 145°; et le cyclohexadiène, formation de $C_{14}H_{15}O_2N$ (rendement de 20 0/0), Eb₁: 138-142°. P. CARRÉ.

La mononitration du p-cymène; KORE K. A. et DOUMANI T. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, 31, 257-263). — Cette nitration a été effectuée sur du p-cymène (I) technique extrait de la térébenthine sulfitée. (I) est mis en suspension dans $SO_4H_2 + CH_3CO_2H$ cristallisable et le mélange est tenu à — 10° au moyen de CO_2 solide dans C_2H_5OH . Rendements: 80 0/0 de nitro-2-p-cymène et 8 0/0 de p-nitrotoluène. — **La réduction du nitro-2-p-cymène;** *Id.* (*ibid.*, p. 264-265). — La séparation par fractionnement des deux dérivés précédents est difficile. Par contre, les amines correspondantes sont plus aisément séparables. Pour être complète, la réduction doit être faite sous agitation, avec addition progressive de ClH au mélange des dérivés nitrés, de Fe en poudre et de sable. Rendement en cyminine: 87 0/0 du dérivé nitré. L. SAUVE.

Recherches sur les nitrodérivés aromatiques. XV. Dinitro-3.4-toluène: réactivité et configuration nucléaire; MANGINI A. et COLONNA M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, 68, 543-551). — Étude de la réaction du dinitro-3.4-toluène avec CH_3ONa , CH_3NH_2 , $(CH_3)_3NH$ et $C_2H_5NH_2$. Les résultats obtenus montrent que dans ce composé, c'est le groupement NO_2 en position 3 qui est le plus actif. Dans la substitution avec CH_3NH_2 , il se forme en même temps que le dérivé en position 3 environ 15 0/0 du dérivé en position 4 (nitro-2-méthyl-5- et nitro-2-méthyl-4-N-méthylanilines). Discussion de la « configuration nucléaire » probable du dinitro-3.4-toluène. M. MARQUIS.

Dérivés de la sulfanilamide; BAUER H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 613-616). — Certains dérivés de la sulfanilamide ont été préparés par action des bases sur le p-sulfochlorure de l'acétanilide, suivie de désacétylation par ClH. 5n au bain-marie. La facilité de la réaction dépend du caractère plus ou moins basique

de l'amine; dans le cas des bases fortes on peut employer un excès de base pour neutraliser HCl; dans le cas des bases faibles la réaction se produit plus facilement en présence de CO_3NaH ou d'acétate de Na; pour les amino-acides ou les composés nitrés, il faut opérer en présence de HONa ou de pyridine; l'addition d'acétone qui dissout le sulfochlorure accélère parfois la vitesse de la réaction. On a ainsi préparé les dérivés acétylsulfanilylés (le radical sulfanilyle est $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2$) de la sulfanilamide, F. 274°, de la sulfanilylsulfanilamide, F. 268°, de l'aminéthanol, F. 156°, du sulfanilylaminoéthanol, F. 153°, de la glycine, F. 237°, de la sulfanilyl-glycine, F. 247°, de la carboxy-4-aniline, F. 252°, et de la nitro-4-aniline, F. 264°; lesquels ont été hydrolysés en dérivés sulfanilylés de la sulfanilamide, F. 137°, de la sulfanilylsulfanilamide, F. 209°, de l'aminéthanol, F. 101°, du sulfanilylaminoéthanol, F. 144°, de la glycine, F. 154°, de la sulfanilyl-glycine, F. 188°, de la carboxy-4-aniline, F. 202°, cristallisant avec une mol. d'alcool, F. 196°, de la nitro-4-aniline, F. 165°, et de l' amino-4-aniline, F. 138°; cette dernière est 2 fois plus active que la sulfanilamide contre les streptocoques sans être plus toxique.

P. CARRÉ.

La préparation de dérivés de la sulfanilamide et des composés aminés avec le formaldéhyde sulfoxyloxy; BAUER H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 617-618). — Le formaldéhyde-sulfoxyloxy de Na réagit dans l'acide acétique avec la sulfanilamide, la diamino-4.4'-diphénylsulfone, pour former respectivement les composés $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, et $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Le formaldéhyde-bisulfite de Na et la diamino-4.4'-diphénylsulfone donnent $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. L'activité streptococcique de ces composés est inférieure à celle de la sulfanilamide.

P. CARRÉ.

Action des alcalis sur les thiosulfates d'aryle; DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 568-570). — Il a déjà été montré que la déc. du thiosulfate de phényle par HOK donne du disulfure de phényle et du benzènesulfinate de K, avec formation intermédiaire probable d'acide benzènesulfénique $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{OH}$ (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1930, **63**, 1330). L'auteur s'est proposé de mettre en évidence cette formation intermédiaire d'acide sulfénique en étudiant cette réaction sur d'autres thiosulfates d'aryle. Le thiosulfate de β -naphthyle et de K $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{K}$, se comporte comme le thiosulfate de phényle, il donne du disulfure de β -naphthyle, F. 139°, et du β -naphthylsulfinate de K $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_2\text{K}$, F. 260-265° (déc.), acide β -naphthylsulfénique, F. 105-106°; avec la diéthylamine le même thiosulfate donne du thiosulfate de naphthyle et de diéthylammonium, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_2$, F. 117-118°, sel d'aniline correspondant, F. 182-183°. La réaction de HOK sur le thiosulfate d' α -anthraquinonylé et de K a permis d'obtenir l'acide α -anthraquinonylé sulfénique $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$, ester éthylique, F. 147°.

P. CARRÉ.

Méthylation nucléaire des phénols; CALDWELL W. T. et THOMPSON T. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 765-767). — La méthylation des phénols dans le noyau est réalisée par hydrogénolyse des dérivés diméthylaminométhylés obtenus en condensant un phénol avec CH_2O et la diméthylamine. On a ainsi préparé le triméthyl-2.3.5-phénol, F. 93°, dérivé dibromé-2.4, F. 149-150° par hydrogénation (sur chromite de Cu) du diméthylaminométhyl-2-diméthyl-3.5-phénol, F. 42-42°. Ce triméthylphénol a été condensé avec le diazoïque de l'acide sulfanilylique en un azoïque, scindé par l'hydrodrosulfite en un aminophénol oxydé par Cl_2Fe en pseudocumonoquinone réduite en triméthyl-2.3.5-hydroquinone, F. 169-170°, diacétate, F. 108-109°. L'hydroquinone est condensée avec CH_2O et la diméthylamine en

di-diméthylaminométhyl-2.5-hydroquinone, F. 190°; réduite en diméthyl-2.5-hydroquinone, F. 208°, oxydée en diméthyl-2.5-quinone, F. 123-124°. P. CARRÉ.

La préparation du m-bromophénol; KÖLSCH C. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 969). — Le m-bromophénol s'obtient avec un rendement de 77,8 0/0 par déc. du sulfate de m-bromobenzènediazonium.

P. CARRÉ.

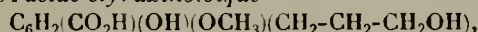
Contribution à l'étude de l'action oxydante des alcalis; LOCK G. et STITZ F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 77-82). — L'o-crésol fondu avec HOK à 300-310°, et en présence d'air, fournit, après 1 heure, 50 0/0 d'acide salicylique, et après 5 heures 80 0/0 de la théorie d'acide salicylique; cette transformation ne se produit pas en l'absence de l'air. La réaction est interprétée selon :

$\text{KO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 + 3\text{HOK} = \text{KO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OK})_3 + 3\text{H}_2$;
on trouve H parmi les gaz dégagés; si l'on effectue la fusion alcaline dans N, on ne trouve ni H ni acide salicylique. Des essais infructueux d'oxydation alcaline du toluène en acide benzoïque ont conduit les auteurs à examiner la résistance des benzoates de Na et de K à la chaleur; ces sels commencent à se décomposer vers 300°, et leur décomposition est complète vers 400°, le benzoate de Na reste incolore durant la décomposition qui donne C_6H_6 , tandis que le benzoate de K se carbonise et donne aussi du biphenyle. P. CARRÉ.

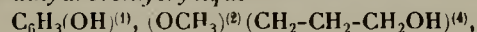
Recherches sur la préparation des phénols difluorés; SEYHAN M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 305-306). — Le fluoro-2-nitro-4-phénétol, F. 77°, a été réduit en fluoro-2-amino-4-phénétol, huile, chlorhydrate, F. 239°, lequel a été transformé, par l'intermédiaire du borofluorure de diazonium $\text{C}_6\text{H}_8\text{ON}_2\text{F}\cdot 3\text{BF}_4$, déc. à 82°, en difluoro-2.4-phénétol, huile, $\text{Eb}_{18} = 72^\circ$.

P. CARRÉ.

Synthèse des deux produits de dégradation de l'égonol, l'alcool dihydroconiférylique et la styraxinolaldéhyde; KAWAI S. et SUGIYAWA N. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 367-380). — L'aldéhyde acétylstyraxinique (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 2415), existe sous deux formes, F. 97-98° et 105°; semicarbazone, F. 214-214°, 5, hydrolysée par HONa 2 n en semicarbazone de la styraxinolaldéhyde, F. 188°, 5 (déc); aldazine du styraxinol $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 186-186°, 5. L'aldéhyde acétylstyraxinique, oxydée par H_2O_2 , puis saponifiée, donne l'acide styraxinoïque

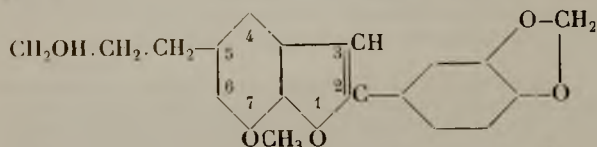


F. 168-169°, décarboxylé par distillation dans le vide en alcool dihydroconiférylique



$\text{Eb}_7 = 185-190^\circ$, bis-p-nitrobenzoate, F. 121-121°, 5, l'éther monométhylé de cet alcool a été oxydé en acide vétratrique. L'alcool dihydroconiférylique provenant de l'égonol, ou obtenu par synthèse (Nomura et Hotta, *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1928, **17**, 693), a aussi été transformé en bis-benzoate, F. 63°, 5-64°, 5 et en bis-phényluréthane, F. 125-126°. L'éther allylique du méthyl-4-gaïacol, a été transposé en méthyl-4-allyl-6-gaïacol, $\text{Eb}_{26} = 145-150^\circ$, p-nitrobenzoate, F. 126,5-127°, dont l'ozonolyse a donné l'aldéhyde méthyl-5-oxy-2-méthoxy-3-phénylacétique, F. 81°, oxime, F. 110°, semicarbazone, F. 161°, anile, F. 137°, réduite par Zn + acide acétique en méthyl-4-(β -oxy-éthyl)-6-gaïacol, bis-p-nitrobenzoate, F. 179°, 5. L'éther allylique du méthyl-6-gaïacol, $\text{Eb}_{11} = 107-109^\circ$, a été transposé en méthyl-6-allyl-4-gaïacol, $\text{Eb}_{10} = 119-121^\circ$, dont l'ozonolyse fournit l'aldéhyde méthyl-3-oxy-4-méthoxy-5-phénylacétique, sirupeuse, semicarbazone, F. 182°, réduite en méthyl-6-(β -oxyéthyl)-4-gaïacol, sirupeux, bis-p-nitrobenzoate, F. 172,5-173°, 5. L'alcool dihydroconiférylique a été transformé par $\text{CHCl}_3 + \text{HOK}$ en styraxinolaldéhyde

$C_6H_2(CHO)^{(4)}(OH)^{(2)}(OCH_3)^{(3)}(CH_2-CH_2-CH_2OH)^{(5)}$,
semicarbazone, F. 188°5 (déc.), aldazine, F. 185-186°,
identique au produit obtenu à partir de l'égonol.
L'égonol est donc la méthoxy-7-(ω -oxy-n propyl)-5-
(méthylènedioxy-3.4-phényl)-2-coumarone :



P. CARRÉ.

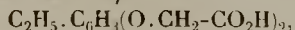
Dérivés halogénés des éthers méthyliques de l'orcine, de l'acide p-orsellinique et de l'acide phloroglucinolcarbonique; CALAM C. T. et OXFORD A. E. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 280-284). — L'éther diméthylrique du p-orsellinate de méthyle est chloré dans CCl_4 , en présence d'amalgame de Al, en dichloro-2.6-diméthoxy-3.5-p-toluat de méthyle, F. 86-88°, acide libre, F. 121-122°, dimère F. 200-230° (déc.); oxydé par MnO_2/K en acide dichloro-2.6-diméthoxy-3.5-téraphthalique, F. 235-237°; l'acide toluique précédent a été décarboxylé en éther diméthylrique de la dichloro-2.6-orsicine, F. 133-134°, et partiellement déméthylé par SO_2H_2 dilué de la moitié de son volume d'eau, à 125°, en acide dichloro-2.6-oxy-3-méthoxy-5-p-toluïque, F. 202-203°, ester méthylique, F. 97°; l'amide du même acide, F. 167°, a été déshydratée en dichloro-2.6-diméthoxy-3.5-p-tolunitrile, F. 124°. Le triméthoxy-2.4.6 benzoate de méthyle, F. 65-67°, a été chloré en un dérivé chloré-3, F. 126-128°. Le bromo-2-diméthoxy-3.5-toluène a été oxydé en acide bromo-2-diméthoxy-3.5-benzoïque, F. 208-210°, ester méthylique, F. 59°, 5-60°, 5.

P. CARRÉ.

La réaction du sous-oxyde de carbone avec l'iodure de méthyle-magnésium; BILLMAN J. H. et SMITH C. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 457-458). — CH_3MgI , même en excès, réagit sur une quantité équimoléculaire de sous-oxyde de carbone $OC \equiv C \equiv CO$, pour donner le triacétophloroglucinol, F. 155°.

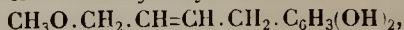
P. CARRÉ.

Dérivés alcoxyalcoylés de la résorcine; HURD C. D. et FOWLER G. W. (*J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 249-254). — La réaction des bromures de : β -éthoxyéthyle, Eb_{750} : 126-128°, (chlorure correspondant, Eb : 108-109°), β -butoxyéthyle, Eb_{11} : 58-63°, γ -éthoxypropyle, Eb_{750} : 148-150°, et γ -butoxypropyle, Eb_{21} : 80-83°, sur le sel de Na de la résorcine a donné les mono- et diéthers alcoxyalcoylés correspondants : β -éthoxyéthylé, mono-éther, Eb_3 : 146-152°, diéther, Eb_4 : 170-175°; β -butoxyéthylé, monoéther, Eb_2 : 153-160°, diéther, Eb_2 : 181-185°; γ -éthoxypropylé, monoéther, Eb_4 : 165-170°, diéther, Eb_4 : 171-180°; et γ -butoxypropylé, monoéther, Eb_2 : 170-172°, diéther, Eb_2 : 181-189°. Les monoéthers sont germicides mais ils sont beaucoup moins actifs que les dérivés alcoylés de la résorcine d'une même dimension du substituant; c'est ainsi que le coefficient phénol de la γ -butoxypropylrésorcine est de 5, alors que celui de la n-octylrésorcine est de 580. La condensation du propoxyacétonitrile et du butoxyacétonitrile, Eb_{738} : 167-171°, avec la résorcine fournit respectivement, l'opropoxyrésacétophénone, F. 106-107°, et l' ω -butoxyrésacétophénone, F. 64-65°, Eb_{1-2} : 170°, dont la réduction par Zn amalgamé + ClH a donné l'éthyl-4-résorcine, F. 97-98°, condensée avec l'acide chloracétique en acide éthy-4-résorcine-diacétique-1.3 :



F. 180-181°. La condensation du β -éthoxypropionitrile avec la résorcine se passe différemment et donne l'acide β -(dioxy-2.4-phényl)propionique, F. 164-165°, lactone, F. 132-134°. Le dibromo-1.4-butène-2, F. 50-52°, traité par CH_3ONa , donne le bromure de δ -méthoxy-

crotyle, Eb_{10} : 54,5-56°5, qui a été condensé avec la résorcine en δ -méthoxycrotyl-4-résorcine :



qui se polymérise; acide δ -méthoxycrotyl-4-résorcine-diacétique-1.3, F. 148-150°. On a aussi préparé, le sulfite de β -éthoxyéthyle, Eb_5 : 120°, lequel, chauffé avec le phénate de Na dans le toluène, donne l'oxyde de phénylène et de β -éthoxyéthyle, Eb . 225-230°. Oxime de l' ω -méthoxyrésacétophénone, F. 158°. P. CARRÉ.

L'action inhibitrice du sulfite et d'autres composés dans l'autoxydation de l'hydroquinone et de ses homologues; JAMES T. H. et WEISSBERGER A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 442-450). — L'autoxydation de l'hydroquinone et de ses homologues en présence de sulfite peut être mesurée, 1° avec un pH convenable; 2° en se servant du fait que les oxydants et les produits d'oxydation sont des inhibiteurs de l'autoxydation du sulfite ne s'affectant pas l'un l'autre; 3° par addition d'inhibiteurs spécifiques qui n'empêchent pas l'oxydation de la matière organique mais empêchent celle du sulfite. Les auteurs ont étudié l'influence de ces divers facteurs. La nature et les quantités relatives des produits de réaction, et les cinétiques de l'autoxydation de l'hydroquinone et de ses homologues inhibitée par le sulfite, s'accorde bien avec l'hypothèse d'une réaction avec l'oxygène moléculaire donnant des quinones et H_2O_2 . L'eau oxygénée oxyde le sulfite en sulfate. Si la quinone formée a au moins un H nucléaire, elle réagit avec le sulfite pour former l'hydroquinone-monosulfonate correspondant; l'hydroquinone monosulfonate peut être oxydé de même à son tour, ainsi l'hydroquinone- et le toluhydroquinone-monosulfonate donnent des disulfonates. L'autoxydation de l'hydroquinone en solution de sulfite ne suit pas une loi simple de premier ordre, la dépendance de la vitesse de réaction par rapport aux concentrations de l'oxydant et de l'oxygène, et par rapport au pH , sont en bon accord avec une expression mathématique établie en admettant que l'action inhibitrice du sulfite est due à l'élimination de la quinone qui agit comme catalyseur de l'autoxydation. L'action inhibitrice des thiols (cystéine, acide thioglycolique, thiocrésol, etc...) s'explique aussi en admettant que leur action résulte de l'élimination de la quinone catalysante. P. CARRÉ.

Le mécanisme de l'autoxydation de la pseudocumohydroquinone; KORNFELD G. et WEISSBERGER A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 360-363). — Les auteurs expliquent la dépendance non linéaire, compliquée, de la vitesse d'autoxydation de la pseudocumohydroquinone avec les concentrations de la pseudocumohydroquinone et de l'oxygène. Pour les faibles concentrations en pseudocumohydroquinone cette dépendance est linéaire; pour les fortes concentrations en pseudocumohydroquinone, il n'y a plus de relation linéaire si la semiquinone intermédiaire réagit, non seulement avec l'oxygène mais aussi avec la pseudocumohydroquinone, et forme avec cette dernière un produit qui se désintègre en pseudocumohydroquinone et pseudocumohydroquinone. Les variations de la vitesse de réaction avec la concentration en pseudocumohydroquinone et avec la pression de l'oxygène ont été représentées par une relation en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Le complexe supposé est analogue à la verdoflavine. La présence de groupes méthyles dans la molécule paraît avoir sur la formation du complexe une influence qui est analogue à celle qu'ils exercent sur la stabilité des quinhydrone dimères. P. CARRÉ.

Synthèse et propriétés bactéricides de quelques-n-alcoyl-5-résorcines; SUTER C. M. et WESTON A. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 232-236). — La réaction des bromures de n-alcoyl-Mg sur la dimé-

thoxy-3.5-benzamide fournit, avec d'excellents rendements (80 à 88 0/0), les *diméthoxy-3.5-phénylalcylcétones* (CH_3O)₂C₆H₃.CO.R, qui ont été préparées avec R=C₂H₅, F. 32°-5, Eb₁₁: 162-163°, *semicarbazone*, F. 131°-5-132°; n-C₃H₇, F. 33°-5-34°, Eb₇: 157-158°, *semicarbazone*, F. 188°; n-C₃H₉, F. 42°-5, Eb₁₁: 175-177°, *semicarbazone*, F. 204°; n-C₅H₁₁, F. 53°, Eb₇: 175-176°, *semicarbazone*, F. 183-184°; et n-C₆H₁₃, F. 30°-5-31°, Eb₃: 161-161°-5, *semicarbazone*, F. 133°-5-134°. Ces cétones ont été réduites par l'hydrazine en *diméthoxy-3.5-alcylbenzènes* (CH_3O)₂C₆H₃R, avec R=n-C₃H₇, Eb₃: 103-105°; n-C₄H₉, Eb₅: 125-128°; n-C₅H₁₁, Eb₆: 133-136°; n-C₆H₁₃, Eb₄: 120-122°; et n-C₇H₁₅, Eb₆: 162-163°; lesquels ont été déméthylés par Brill en *n-alcyl-5-résorcines*, avec alcyle=n-C₃H₇, F. 86°-5-87°, Eb₃: 148-149°, *hydrate*, F. 47°, *dérivé tribromé*, F. 97°-5-98°; n-C₄H₉, F. 81°-5-82°-5, Eb₃: 169°, *dérivé tribromé*, F. 99°; n-C₅H₁₁, *hydrate*, F. 40-41°, Eb₃: 151-152°, *dérivé tribromé*, F. 84-84°-5, n-C₆H₁₃, Eb₁₁: 192-195°, *hydrate*, F. 49-49°-5, *dérivé tribromé*, F. 73°-5-74°-5; et n-C₇H₁₅, Eb₆: 179-181°, *hydrate*, F. 55-55°-5, *dérivé tribromé*, F. 73°-5-74°-5. Le coefficient phénol de ces *n-alcyl-5-résorcines*, augmente avec la grandeur de l'alcyle, de 5 pour n-C₃H₇, à 128 pour n-C₇H₁₅ (et 280 pour la *n-heptyle-4-résorcine*).

P. CARRÉ.

L'oxydation de la pyrocatechine; JACKSON H. (*Chemistry Industry*, 1939, 58, 57). — Deux atomes de O sont absorbés dans l'oxydation enzymatique de ce corps et la nature du produit final est inconnue. On avait pensé que l'*o*-quinone était le premier corps formé puisque en présence d'aniline 3 atomes de O sont absorbés avec production de dianilo-*o*-quinone (I). Wagreich et Nelson ont montré que (I) est formée quand la pyrocatechine, d'abord oxydée par 2 atomes de O, est additionnée de C₆H₅NH₂, l'absorption d'un 3^e atome de O étant observée. Ces auteurs pensaient qu'à côté de la formation d'*o*-quinone, il y avait production d'*hydroxy-4-quinone-1,2* qui réagissait sur C₆H₅NH₂ pour donner l'aniloquinone. Ce dernier corps absorbait O en présence de C₆H₅NH₂ pour former la dianiloquinone. Utilisant une oxydase purifiée, l'auteur présent n'a obtenu que des traces de dianiloquinone par addition de C₆H₅NH₂ au produit d'oxydation de la pyrocatechine et il confirma les observations de Wagreich et Nelson. L'oxydation enzymatique du trihydroxy-1,2,4-benzène en présence de C₆H₅NH₂ n'a donné aucune trace de dianilo-*o*-quinone. Étude en cours. L. SAUVE.

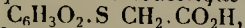
Sur une réaction de formation catalytique de la Résazurine; EICHLER E. (*Monatsh.*, 1937, 70, 73-78). — On obtient la Résazurine en traitant des solutions aqueuses ou alcooliques de résorcine par SO₄H₂ O₂Mn et NO₂Na. O₂Mn agit comme catalyseur et d'autres peroxydes ne donnent pas de colorant. La comparaison de la résorufine, de l'orcirufine et de leurs dérivés chlorés permet de tirer des conclusions sur les relations entre la couleur, la fluorescence et la constitution des indophénols et des quinoxazines.

H. WAHL.

Le fluorothiophénol; SEYHAN M. et AKSU S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 594-595). — Le *p*-fluorothiophénol, Eb.: 162°, a été préparé par fixation de S sur le dérivé Mg du *p*-fluorobromobenzène.

P. CARRÉ.

Les réactions des thiols avec les quinones; SNELL J. M. et WEISSBERGER A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 450-453). — L'addition de l'acide thioglycolique (1 mol.) à 1 mol. de quinone donne la *lactone-hydroquinone- α -thioacétique*, F. 169-171°, et à 2 mol. de quinone, l'*acide quinone- α -thioacétique* :



F. 157-158°, réduit dans la lactone précédente par Zn + acide acétique; *quinone- α -thioacétanilide*, F. 175-176°. La quinone réagit également avec le thiophénol,

le mercaptan éthylique, et l'acide β -thiopropionique, pour donner respectivement la *thiophényl-p-benzoquinone*, F. 110-112°, réduite en *thiophénylhydroquinone*, *diacétate*, F. 84-85°; la *bis-thioéthyl-p-benzoquinone*, F. 158-159°; l'*acide quinone- β -thiopropionique*, F. 240°, et l'*acide quinone- β -thiopropionique*, F. 165-166°, réduit en *acide hydroquinone- β -thiopropionique*, F. 121-123°. La pseudocumonoquinone réagit avec l'acide thioglycolique pour former l'*acide triméthylhydroquinone- α -thioacétique*, F. 142°, se solidifie et F. 190°, oxydé par Cl₃Fe en *acide triméthylquinone- α -thioacétique*, F. 126-127°; et avec le *n-octadécylmercaptan*, Eb₁: 165-170°, pour donner la *triméthyl-n-octadécyl-p-benzoquinone*, F. 71-73°, réduite en *triméthyl-n-octadécylhydroquinone*, F. 76-77°. La *p*-xyloquinone et le thiophénol fournissent la *thiophényl-2-diméthyl-3.5-p-benzoquinone*, F. 106-107°. La duroquinone ne se combine pas avec l'acide thioglycolique.

P. CARRÉ.

Hydrogénation catalytique des composés organiques au moyen de l'oxyde de carbone; NEUNHOEFFER O. et PELZ W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 433-439). — On a réduit par CO, en présence de Pd sur C activé, dans ClH *n*, la quinone, la toluquinone, la thymoquinone et la dioxy-2.5-quinone en hydroquinones correspondantes; la phénanthrènequinone en hydrophénanthrènequinone, l'acide *p*-nitrobenzoïque en acide *p*-aminobenzoïque. L'antraquinone n'est pas réduite.

P. CARRÉ.

Sur les diaryl-1.2-acétylène-glycols, nouveau type d'énédiol; FUSON R. C. et CORSE J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 975). — L'action de Mg + 1/2 Mg sur le chlorure de triméthyl-2.4.6-benzoyle fournit l'*énédiol* (CH₃)₃C₆H₂.C(OH)=C(OH).C₆H₂(CH₃)₃, F. 144-145°, pouvant se conserver indéfiniment dans N, s'oxydant à l'air en benzile correspondant, se réarrangeant en hexaméthylbenzoïne par l'action de ClH ou de la pipéridine.

P. CARRÉ.

Sur la déshydratation des acétylène-glycols; KLEINFELLER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 249-256). — Latétraphényl-1.2.5.6-hexyne-3-diol-2.5-dione-1.6, C₆H₅-CO-C(OH)(C₆H₅)-C≡C-C(OH)(C₆H₅)-CO-C₆H₅ (I), traitée par Br dans l'acide acétique ou dans CHCl₃, fournit la *tétraphényl-1.2.2.6-hexyne-3-trione-1.5.6*, C₆H₅-CO-C(C₆H₅)₂-C≡C-CO-CO-C₆H₅ (II), F. 213°, *monosemicarbazone*, F. 242° (déc.), ne donnant pas de quinoxaline; il se forme aussi un peu de benzile. La déshydratation de (I) par SO₄H₂ concentré donne des substances isomères C₃₀H₂₀O₃ (III), F. 228° (IV), F. 178°, et (V) F. 264°, isomères de (II); (II) est transformée par SO₄H₂ concentré en un isomère (VI) F. 230°; (II), traité par MnO₄K dans l'acétone donne 50 0/0 de (V) et du benzile; (IV) est isomérisée en (V) par action du chlorhydrate d'hydroxylamine, (V) ne forme pas de semicarbazone, avec CH₃MgBr elle donne le *dibenzoyle-1.1-diphényl-1.4-pentyne-2-ol-4*, (C₆H₅-CO)₂-C(C₆H₅)C≡C-C(OH)(CH₃)(C₆H₅), F. 218°; par hydrogénation catalytique, en présence de Pt, (V) fixe 17 H₂ pour former C₃₂H₅₀O₃. — Le chlorure de l'acide β . β' -diphénylfuran- α -carbonique, F. 155-156°, a été condensé avec C₆H₆ par Cl₃Al en α -benzoyle- β . β' -diphénylfuran. C₂₃H₁₆O₂, F. 128°. La *tétra-(p-bromophényl)-1.2.5.6-hexyne-3-diol-2.5-dione-1.6*, F. 232°, obtenue par action du bromure d'acétylène-di-Mg sur le dibromo-4.4'-benzile, n'est pas déshydratée par ClH ni par SO₄H₂ concentré, mais isomérisée en une substance F. 206°; elle est transformée par HONa aqueuse bouillante en *di-(p-bromophényl)-1.4-butyne-2-diol-1.4*, F. 181° et acide *p*-bromobenzoïque; à côté de l'acétylène-glycolidione ci-dessus il se forme aussi de la *di-(p-bromophényl)-1.2-butyne-3-ol-2-one-1*, F. 208°. Le bromure d'acétylène-di-Mg a aussi été condensé; avec le biacétyle, en *méthyl-3-pentyne-4-*

ol-3-one-2, huile, $E_{b_{18}} = 95^\circ$, et *acétyl-6-méthyl-3-heptone-6-yne-4-ol-3-one-2*, F. 179° ; avec l'acétylacéto-
tone en méthyl-5-heptyne-6-ol-5-one-2, $E_{b_{15}} = 75^\circ$, et
 avec la diéthylacétylacéto-*ne en méthyl-4-diéthyl-3-3-
 hexyne-5-ol-4-one-2*, $E_{b_{760}} = 135^\circ$. P. CARRÉ.

Sur la préparation de quelques alcoxy- et arylalcoxyéthanolis et homologues supérieurs; PALFRAY L., SABETAY S. et HALASZ A. (*C. R.*, 1939, 208, 289-291). — Toute une série d'alcoxy- et d'arylalcoxyéthanolis ainsi que leurs dérivés, esters, éthers-oxydés et allophanates, ont été préparés et étudiés. Il n'existe pas de méthode de préparation générale. Les deux principales méthodes auxquelles on a eu recours sont : condensation d'un oxyde d'éthylène sur un alcool en milieu acide et action d'un chlorure d'alcoyle sur le dérivé monopotassique du glycol en présence d'un grand excès de glycol. La note présente sous forme de tableau les constantes physiques de huit éthanolis et de leurs dérivés.

Y. MENAGER.

L'éthylation et l'hydroxylation. Des opérations simultanées; MC CORMACK H. et STOCKMAN G. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, 31, 278-280). — Le *p*-nitrochlorobenzène (1) peut être transformé en *p*-nitrophénétol par hydroxylation et par éthylation simultanées. (1) est chauffé en autoclave à 100° sous pression de O_2 (7-10 kg/cm²), en présence de HONa et de C_2H_5OH , rendement : 85-95 0/0. En opérant à 150° , sous 15 kg/cm² de O_2 et en présence de méta-silicate de Na, la durée de l'opération est abaissée mais les rendements sont légèrement plus faibles.

L. SAUVE.

La réaction du soufre avec quelques dérivés halogénés du sulfure de diphenyle; BILLMANN J. H. et DOUGHERTY G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 387-389). — La réaction de S sur les dérivés chlorés et bromés du sulfure de diphenyle est différente de la réaction de S sur le sulfure de diphenyle non substitué. Il se forme des dérivés halogénés du benzène, des sulfures et des polysulfures complexes. La réaction de S sur les dérivés halogénés substitués de la diphenylamine et du diphenylméthane ne donne pas de benzènes halogénés.

P. CARRÉ.

Identification des sulfures de phényle et d'alcoyle, sulfoxydes et sulfones; IPATIEFF V. N. et FRIEDMAN B. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 684-689). — Les sulfures de phényle et d'alcoyle forment avec Cl_2Pd des complexes $(C_6H_5, S, R)_2PdCl_2$, qui peuvent servir à les identifier, et qui ont été préparés avec $R=C_2H_5$, F. $139-140^\circ$; $n-C_3H_7$, F. $90-91^\circ$; isopropyle, F. 162° ; *n*-butyle, F. $106-106,5^\circ$; *s*-butyle, F. $137-138^\circ$; isobutyle, F. $92,5-93,5^\circ$; *t*-butyle, F. 84° ; *n*-amyle, F. $75-76^\circ$; isoamyle, F. $96-97^\circ$; 2-sec. amyle, F. $107,5-108^\circ$; 3-sec. amyle, F. $101-102^\circ$; *act.* amyle, huile; *t*-amyle, F. $72-73^\circ$. Les sulfures ont été oxydés en *alcoyl-phénylsulfones* $C_6H_5-SO_2R$, avec $R=CH_3$, F. 88° ; C_2H_5 , F. $41-42^\circ$; *n*-propyle, F. 44° ; *t*-butyle, F. $98-99^\circ$; *n*-amyle, F. $31-32^\circ$; *i*-amyle, F. $35,5-36,5^\circ$; 3-sec. amyle, F. $46-47^\circ$; *t*-amyle, F. $29-30^\circ$. *Alcoyl-m-nitrophénylsulfones*, avec alcoyle=*n*-propyle, F. $78,5-79^\circ$; isopropyle, F. $112-113^\circ$; *t*-amyle, F. $93-94^\circ$. *Alcoyl m-aminophénylsulfones*, avec alcoyle=isobutyle, F. $83,5-84,5^\circ$; 3-sec. amyle, F. $76-77^\circ$; *s i*-amyle, F. $93,5-94,5^\circ$. *Alcoyl-m-(bromo-3-benzoylamino)-phénylsulfones*, avec alcoyle=*n*-butyle, F. $130,5-131,5^\circ$; *s*-butyle, F. $115-116^\circ$; *n*-amyle, F. $120,5-121^\circ$. *Alcoyl-m-(bromo-4-benzoylamino)-phénylsulfones*, avec alcoyle=*s*-butyle, F. $141-142^\circ$; *n*-amyle, F. $165-166^\circ$; *i*-amyle, F. $168-168,5^\circ$; 2-*s*-amyle, F. $137-138^\circ$; 3-*s*-amyle, F. $153-159^\circ$; *i*-amyle, F. $128,5-129,5^\circ$. *Alcoyl-m-(di-bromo-3-benzoylamino)-phénylsulfones*, avec alcoyle=*n*-butyle, F. $200,5-201,5^\circ$; *s*-butyle, F. $169-170^\circ$; *i*-butyle, F. $188-189^\circ$; *n*-amyle, F. $166,5-168^\circ$;

i-amyle, F. $190,5-191,5^\circ$; 2-*s*-amyle, F. $163,5-164,5^\circ$; *act*-amyle, F. $175-176,5^\circ$; *s i*-amyle, F. $161-162^\circ$. Les sulfoxydes peuvent être réduits en sulfures ou oxydés en sulfones pour être caractérisés par les dérivés ci-dessus. Les complexes avec Cl_2Pd permettent de séparer de petites quantités des sulfures de phényle et de *t*-butyle ou de *i*-amyle dans les mélanges de chacun de ces composés avec leurs isomères. P. CARRÉ.

Contribution à l'étude de l'empêchement stérique dans les réactions des aldéhydes aromatiques; LOCK G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 300-301). — La réactivité du groupe CHO dans l'aldéhyde pentachlorobenzéique, F. $202,5^\circ$, n'est sensiblement pas modifiée par la présence des Cl. Cet aldéhyde a été transformé en : dérivé bisulfite, *anile*, F. $187,5^\circ$, *oxime*, F. 201° , *phénylhydrazone* F. $152,5^\circ$, *diéthylacétal*, F. 45° , condensée avec CH_3MgI en *méthyl-pentachloro-phénylcarbinol*, F. 126° , et avec C_6H_5MgBr en *pentachloro-2.3.4.5.6-benzhydrol*, F. 117° , oxydé en *pentachloro-2.3.4.5.6-benzophénone*, F. 151° ; elle a été oxydée par MnO_4K en acide pentachlorobenzéique F. 208° . L'aldéhyde dichloro-2.6 benzoïque a été transformé en *diéthylacétal*, $E_{b_{10}} = 142-144^\circ$. P. CARRÉ.

La condensation de l'anhydride avec l'aldéhyde dans la synthèse de Perkin; BRESLOW D. S. et HAUSER C. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 786-792). — La réaction de Perkin a donné lieu à de nombreuses discussions pour établir si la condensation se produit, comme l'admit Perkin, entre l'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique, l'acétate de Na servant de catalyseur basique, ou bien entre l'aldéhyde benzoïque et l'acétate de Na, l'anhydride acétique agissant comme déshydratant. Fittig ayant montré (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1881, 14, 1824; 1883, 16, 1436) que lorsqu'on chauffe à 100° un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'anhydride acétique et de butyrate de Na, il se forme principalement de l'acide éthylcinnamique, avait admis la seconde de ces interprétations, laquelle paraissait aussi en accord avec le fait que la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le phénylacétate de Na et l'anhydride acétique, à $180-195^\circ$, fournit principalement l'acide phénylcinnamique et peu d'acide cinnamique. D'autre part Stuart (*J. Chem. Soc.*, 1883, 43, 403), ayant fait réagir l'aldéhyde benzoïque avec l'anhydride acétique et le malonate de Na, à la température ordinaire, et obtenu CO_2 et de l'acide cinnamique, a confirmé les vues de Fittig. Les auteurs ayant repris ces expériences montrent : 1° que lorsqu'on chauffe d'abord le mélange équimoléculaire d'anhydride acétique et de butyrate de Na ou d'acétate de Na et d'anhydride butyrique, jusqu'à ce que l'équilibre soit établi, puis que l'on fait ensuite réagir l'aldéhyde benzoïque, on obtient les mêmes proportions d'acide cinnamique et d'acide éthylcinnamique (2 d'acide cinnamique p. 8 à 9 d'acide éthylcinnamique à 100° , et 5 d'acide cinnamique pour 7 à 8 d'acide éthylcinnamique à 180°), résultat qui ne peut s'interpréter selon eux que par condensation de l'aldéhyde avec l'anhydride et non avec le sel de Na; on pourrait penser que la vitesse de réaction du butyrate de Na avec l'aldéhyde benzoïque est plus grande que celle de l'acétate, mais cette interprétation est rejetée par les auteurs, parce que, à 100° , la proportion du butyrate de Na dans le mélange en équilibre est faible (?). 2° Lorsqu'on chauffe le phénylacétate de Na avec l'anhydride cinnamique à 180° , et que l'on fait ensuite réagir l'aldéhyde benzoïque, on obtient très peu d'acide phénylcinnamique, et surtout des produits d'Eb. élevée dont on a isolé de la dibenzylcétone, ce qui indique que l'anhydride phénylacétique est très réactif et se condense sur lui-même; il doit aussi se condenser avec l'aldéhyde benzoïque de préférence à l'anhydride acétique. 3° Le malonate de Na

ne se condense sensiblement pas avec l'aldéhyde benzoïque, en présence d'anhydride acétique, à la température ordinaire. Ces résultats indiquent, comme l'a déjà montré aussi Kalnin (*Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 977), que la condensation de Perkin doit se produire entre l'aldéhyde et l'anhydride d'acide. P. CARRÉ.

Condensations par les bases, le mécanisme de la synthèse de Perkin; HAUSER C. R. et BRESLOW D. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 793-798). — Afin de confirmer que la condensation de Perkin se produit entre l'aldéhyde et le sel de Na de l'acide, Fittig a montré que dans la réaction de l'anhydride benzoïque avec l'isobutyrate de Na et l'aldéhyde butyrique on peut obtenir l'aldol intermédiaire, l'acide β -phényl- β -oxyphénylique $C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CO_2H$, ce qui n'a pu être reproduit par Muller et ses collaborateurs (*Ann. Chem.*, 1934, **515**, 97). Les auteurs confirment les résultats de Fittig et expliquent l'échec de Muller, mais ils admettent que la réaction d'aldolisation se produit entre l'aldéhyde et l'anhydride isobutyrique et non entre l'aldéhyde et l'isobutyrate de Na, avec formation intermédiaire d'un anhydride mixte :

$$C_6H_5.CHOH.C(CH_3)_2.CO.O.CO.CH(CH_3)_2,$$

l'acide β -phényl- β -oxyphénylique n'étant isolé qu'après hydrolyse. Les auteurs montrent aussi que la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'isobutyrate d'éthyle, en présence de triphénylène sodé, fournit le β -phényl- β -oxyphénylique d'éthyle, F. 39°, avec rendement de 30 0/0; et que l'aldéhyde benzoïque est condensée de même avec l'acétate d'éthyle en phényloxypropionate d'éthyle avec un rendement de 26 0/0. La condensation de Perkin doit donc se produire par l'intermédiaire d'énolate, et les auteurs admettent pour cette condensation le processus suivant : $C_6H_5CHO + (CH_3.CO)_2O$ (+ acétate de Na ou autre base) $\rightarrow C_6H_5.CHOH.CH_2.CO.O.CO.CH_3 - H_2O \rightarrow C_6H_5-CH=CH.CO.O.CO.CH_3$ (+ H_2O) $\rightarrow C_6H_5-CH-CH.CO_2H + CH_3.CO_2H$.

P. CARRÉ.

La réaction de la chlorhydrine sulfurique avec l'acétophénone; (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 389-391). — La réaction de $SO_3.HCl$ sur l'acétophénone fournit le chlorure d' ω -2-disulfonyle :

$$C_6H_4(SO_2CH_2CO.CH_2.SO_2Cl),$$

F. 195-196°, transformé par hydrolyse en une cétosulfone cyclique, le dioxyde de la thio-3-naphténone-1 $C_6H_4(\overset{CO}{SO_2})CH_2$, F. 138-140°. La sulfonation de l'acétophénone par l'oleum à 45 0/0 donne un mélange d'acides sulfoniques ortho et méta. P. CARRÉ.

La condensation de l' α -méthoxystyrène avec les hydrocarbures; SPIELMAN M. A. et MORTENSON G. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 666-667). — La réaction de l' α -méthoxystyrène avec le toluène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diphenylméthane, le méthoxy-4-toluène et le cyclohexane, à 200-300°, se produit avec élimination de CH_4 et formation d'un dérivé phénacylé, respectivement, la β -phénylpropiophénone, F. 72-73°, la β -(*p*-anisyl)-propiophénone, F. 67-68°; la β - β -diphénylpropiophénone, F. 91-92°; l' ω - α -mésityl-acétophénone, F. 54-55°; la β -phénylbutyrophénone, F. 74°; et l' ω -cyclohexylacétophénone, F. 17-18°, Eb₁ : 117-118°.

P. CARRÉ.

La préparation des polyoxychalcones; KURTH E. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 861-862). — La condensation de l'aldéhyde protocatéchique avec l' ω -oxyacétophénone par HOK fournit la trioxy-2'.3'.4' chalcone $(OH)_2C_6H_3.CH=CH.CO.C_6H_4OH$, F. 185-186°, avec un rendement de 46 0/0, dérivé triacétylé, F. 112-113°, cyclisée par un peu de SO_3H_2 concentré dans l'alcool bouillant en dioxy-3'.4'-flavone, F. 188°, dérivé

diacétylé, F. 139°. L'aldéhyde protocatéchique et la gallacétophénone donnent la pentaoxy-2'.3'.4'.3'.4'-chalcone, F. 233°, avec un rendement de 39 0/0, dérivé pentabenzoylé, F. 85°.

P. CARRÉ.

Sur la scission des cétones par les alcalis; LOCK G. et SCHRECKENEDER R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 511-517). — Tandis que la tribromo-2.4.6-acétophénone est scindée par HOK à 50 0/0, en tribromobenzène et acide acétique, dans la proportion de 93 0/0, la tribromo-3.4.5-acétophénone ne donne sensiblement pas d'acide acétique, mais 30 0/0 d'acide tribromo-3.4.5-benzoïque, F. 240°; la tétrabromo-2.3.4.5-acétophénone est presque complètement résinifiée par HOK. Les méthyl-2, 3 et 4-acétophénones donnent respectivement 30, 40 et 50 0/0 d'acides *o*-, *m*- et *p*-toluïques; les diméthyl-2.4- et 2.5-acétophénones donnent 23 et 13 0/0 d'acides diméthyl-2.4- et 2.5-benzoïques; la triméthylacétophénone sym. est résinifiée, il ne se forme ni mésitylène ni acide. La nitro-2-acétophénone, chauffée avec HOK à 10 0/0, donne environ 50 0/0 d'acide *o*-nitrobenzoïque; la nitro-3-acétophénone ne donne pas d'acide *m*-nitrobenzoïque. L'acétophénone, chauffée 3 heures à 210° avec HONa + HOK, donne 31 0/0 d'acide benzoïque. La tribromo-3.4.5-acétophénone, F. 135°, oxime, F. 174°, a été préparée à partir du dibromo-3.5-amino-4-toluène, F. 79°, par l'intermédiaire du bromure de tribromo-3.4.5-benzylidène, F. 76°/5, de l'aldéhyde tribromo-3.4.5-benzoïque, F. 108°, et du méthyl-(tribromo-3.4.5-phényl)-carbinol, Eb₁ : 205-210°, qui est oxydé par CrO_3 . La tribromo-2.4.6-acétophénone, F. 91°/5, est obtenue à partir du tribromo-2.4.6-toluène, F. 70°, par l'intermédiaire de l'aldéhyde tribromo-2.4.6 benzoïque, F. 97°, et du méthyl-(tribromo-2.4.6-phényl)-carbinol, Eb₁₇ : 195°. La tétrabromo-2.4.5.6-acétophénone, F. 120°, est obtenue par oxydation du méthyl-(tétrabromo-2.3.4.5-phényl)-carbinol, F. 142°.

P. CARRÉ.

Anomalies dans la condensation de Claisen; FRERI M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 612-618). — Dans la condensation de l'acétophénone avec l'oxalate d'éthyle, le composé obtenu varie suivant l'agent de condensation employé. Avec C_2H_5ONa il se forme l'éther thylique de l'acide benzoylpyruvique, avec CH_3ONa l'éther méthylique et avec C_6H_5ONa l'éther propylique de ce même acide. Si dans cette condensation, on remplace l'oxalate d'éthyle par l'oxalate de propyle, on obtient les mêmes résultats que précédemment avec les mêmes agents de condensation. Discussion de la marche de la réaction. M. MARQUIS.

Réduction catalytique à haute pression des cétones; DE BARTHOLOMACIS E. (*Chimica e Industria*, 1938, **20**, 364). — Résultats quantitatifs intéressants dans la réduction de $C_6H_5.CO.CH_3$, $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$, $C_6H_5.CH=CH.CO.CH_3$, $C_{10}H_7.CO.CH_3$. G. VIEL.

Réaction des ω -halogénocétones avec des composés non saturés; BODFORSS S. (*Ann. Chem.*, 1938, **534**, 326). — Widmann (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **51**, 503-907, et **52**, 1652) expliquait la condensation entre l' ω -Bromacétophénone et l'acétylcoumarine par une transformation intermédiaire de l'acétylcoumarine en dérivé céténique de forme quinonique en présence de HONa. Mais le spectre d'absorption d'une solution alcaline d'acétylcoumarine est identique à celui d'une solution alcaline d'oxybenzalacétophénone, il y aurait donc par coupure du cycle de l'acétylcoumarine formation d'acide α -acétylcoumarique. La présence d'un cycle coumarinique ne serait donc pas nécessaire à la formation d'un cyclopropane. On a préparé en effet par condensation de l'*o*-nitrobenzalacétophénone avec la *p*-méthoxy- ω -chloracétophénone le benzoyl-1-[nitro-2-phényl]-2-anisoyl-3-cyclopropane $C_{24}H_{19}O_5N$ F. 132°. Rendement

30-35 0/0, tandis que le ω -chloracétophénone fournit le *dibenzoyl-1.2-[nitro-2-phényl]-3-cyclopropane*.

$C_{23}H_{17}O_4N$ F. 177°. Le mécanisme de cette condensation est analogue à celui de la condensation de la *p*-méthoxy- ω -chloracétophénone avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde en solution alcaline qui fournit l'*anisoyl-[nitro-2-phényl]-oxydoéthane* $C_{16}H_{13}O_5N$ F. 147°. De même on obtient l'*anisyl-benzoyl-oxydo-éthane* $C_{16}H_{14}O_3$ F. 87°, par condensation de l' ω -chloracétophénone et de l'anisaldéhyde. Il y aurait donc lors de la formation d'un cyclopropane passage intermédiaire par une chlorhydrine. — **Sur l'isomérisie de l'oxyde de *p*-dinitrostilbène** (*Ibid.*, p. 243. — La constitution des 2 composés F. 159° et F. 201° obtenus en condensant le chlorure du *p*-nitrobenzyle et le *p*-nitrobenzaldéhyde en présence d'alcali a été très discutée par Barrow (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 62, 2587) et par Hervey et Bergmann (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 62, 893) et elle ne paraît pas établie. L'action de ClH sur ces 2 composés fournit les 2 diastéréoisomères de la chlorhydrine : $NO_2C_6H_4CH(OH)CHClC_6H_4NO_2$, F. 188° et F. 154°. Les 2 composés F. 159° et F. 201° traités par $CH_3OH + SO_2H_2$ donnent la même *p. p*-dinitrohydrobenzoïne $C_{14}H_{12}O_6N_2$, F. 230; avec KI dans CH_3COOH ces composés fournissent la même *p*-dinitrostilbène-oxyhydrine $C_{14}H_{11}O_5N_2I$ F. 180° (déc.). M. GARRY.

Sur les monooximes des α -dicétones aromatiques-aliphatiques; PHILIPPE C. et MÜLLER S. (*Ann. Chem.*, 1937, 528, 296). — Lors de l'oximation complète en solution acide de l' α -monooxime de l'acétylbenzoyle (oximation du CO voisin de C_6H_5), on obtient à côté de la dioxime, la β -monooxime F. 113 (oximation du CO voisin de CH_3). La β -monooxime provient de la transposition de l' α -monooxime en solution acide. La même transposition fournit les β -monooximes de l'acétyl-*p*-toluyle F. 116°, de l'acétyl-*p*-chlorobenzoyle F. 113°, de l'acétyl-*p*-méthoxybenzoyle, F. 129° de l'acétyl-*p*-éthoxybenzoyle, F. 119°. Les β -monooximes les plus faciles à former sont les plus stables. Elles peuvent s'obtenir quantitativement par chauffage de la dicétone et de la dioxime avec SO_2H_2 dilué. Les α -monooximes se transforment très facilement en dicétones correspondantes, on obtient ainsi l'acétyl-*p*-éthoxybenzoyle E_{17}^{35m} 178°.

M. GARRY.

Acide prehnitique; SMITH L. I. et CARLSON E. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 288-291). — L'acide prehnitique (benzène-tétracarbone-1.2.3.4) est obtenu avec un rendement de 33 à 40 0/0 par oxydation de l'acide naphthalène-dicarbonique-1.4 au moyen de MnO_4K , il est purifié par l'intermédiaire du sel de Ba; l'oxydation chromique donne seulement 6 0/0 environ. L'acide muconique et ses esters n'ont pu être condensés avec l'acide (ou les esters) acétylène-dicarbonique.

P. CARRÉ.

Action de l'acide nitrique sur l'ester de l'acide phénylacétonecarbonique; CUSMANO S. et MASSARA G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, 68, 566-570). — En faisant agir NO_3H de *d*: 1,40 sur l'ester de l'acide phénylacétonecarbonique, il se forme un produit de réaction duquel on a isolé l'ester éthylique de l'acide α -phényl- γ -isoxazocarbone qui, traité par l'hydroxylamine, donne l'acide α -phényl- γ -isoxazocarbohydroxamique F. 177°.

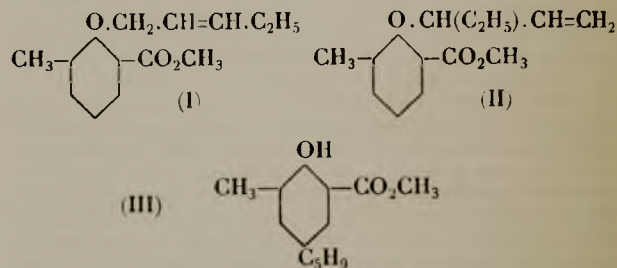
M. MARQUIS.

La vitesse des hydrogénations catalytiques. IV.; KAILAN A. et HARTEL F. (*Monatsh.*, 1937, 70, 329-373). — (Cf. *Ibid.*, 1933, 62, 90-100). Étude de l'hydrogénation des acides oléique et cinnamique et de leurs éthers en fonction de la quantité de catalyseur, de la pression, de la température et de la température de réduction de l'oxyde de Ni servant de catalyseur. Si on admet qu'il y a réaction monomoléculaire, la constante de vitesse augmente avec la masse de catalyseur, passe par un maximum et diminue. Pour chaque catalyseur, ce

maximum et le 0/0 de catalyseur nécessaire varient. Pour l'acide oléique, la constante dans certaines conditions est à peu près proportionnelle au carré de la pression. Entre 100 et 120°, la vitesse double, puis augmente plus lentement pour atteindre une limite vers 180-200°. Pour réduire 10 g. d'acide oléique à 180° avec la quantité optima de catalyseur, la constante passe de 646.10^{-5} à 1100.10^{-5} et 1300.10^{-5} lorsque l'on élève la température de préparation du catalyseur de 245 à 481 puis 550°.

H. WAHL.

Recherches sur la théorie de la transposition allylique; MUMM O., HORNHARNDT H. et DIEDERICHSEN J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 100-111). — Les recherches suivantes montrent que le réarrangement des éthers allyliques de phénols en allyphénols se produit par l'intermédiaire de radicaux libres et non par ionisation préalable. La saponification par HOK dans CH_3O de l'éther éthyl-3-allylique de l'*o*-crésotinate de méthyle (I), $E_{b_{11}}$: 125°, donne l'acide éthylallyl-2-mé-



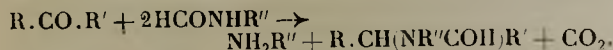
thyl-3-benzoïque, F. 63-64°; tandis que la saponification de l'éther éthyl-1-allylique de l'*o*-crésotinate de méthyle (II), $E_{b_{018-112}}$: 125-128°, donne, avec réarrangement, l'acide oxy-2-méthyl-3-éthylallyl-5-benzoïque, F. 116°; si le réarrangement était précédé d'une ionisation, l'ion éthylallyle, fortement positif devrait, dans ces conditions fixer l'ion OH pour former l'alcool correspondant, et l'on devrait aussi trouver de l'acide crésotinique, ce qui n'est pas le cas. L'hydrogénation de (I) et de (II), en présence de Pd, donne de l'*o*-crésotinate de méthyle. (I) est réarrangé dans la diéthylaniline bouillante en oxy-2-méthyl-3-éthylallyl-5-benzoate de méthyle (III), $E_{b_{17}}$: 170-175°; dont la saponification fournit l'acide oxy-2-méthyl-3-éthylallyl-5-benzoïque F. 116°, identique à celui obtenu à partir de (II); l'hydrogénation de cet acide F. 116°, fournit l'acide oxy-2-méthyl-3-pentyl-5-benzoïque, F. 84°, ester méthylique, $E_{b_{10}}$: 160°. L'ozonolyse de (III) fournit l'oxy-2-méthyl-3-isophtalate-1.5 de méthyle $C_6H_2(CO_2CH_3)(CO_2H)(OH)(CH_3)$, F. 188-189°. L'acide oxy-2-méthyl-3-éthylallyl-5-benzoïque est décarboxylé dans la diméthylaniline bouillante en méthyl-2-éthylallyl-4-phénol, lequel a été transformé en acide (méthyl-2-éthylallyl-4-phénoxy)-acétique, F. 112°, oxydé par MnO_4K en acide (méthyl-2-carboxy-4-phénoxy)-acétique, F. 285-288°.

P. CARRÉ.

Quelques esters de l'acide dioxy-3.5-benzoïque; SUTER C. M. et WESTON A. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 531). — *Dioxy-3.5-benzoates* de : méthyle, F. 163-165°; éthyle, F. 128°/5, hydrate, F. 80°; *n*-propyle, E_{b_1} : 215-217°, hydrate, F. 67-68°; *n*-butyle, E_{b_2} : 209-210°, F. 62°/5-63°/5, hydrate, F. 39-40°; *n*-amyle, E_{b_4} : 225-227°; *n*-hexyle, E_{b_2} : 220-221°, F. 65-66°/5; et *n*-heptyle, E_{b_2} : 235-237°, F. 74-75°. On a déterminé les propriétés bactéricides de ces composés, lesquelles sont maximum pour l'ester heptylique. P. CARRÉ.

Préparation d'amines secondaires par la synthèse de Leuckart; NOVELLI A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 520-521). — Les amines secondaires peuvent être obtenues avec un rendement de 50-80 0/0

(par rapport à la cétone), par la réaction des alcoyl-formiamides sur les cétones :



On a ainsi préparé, les *d.l.*, méthyl- α -phénéthylamine, F. 178-179°; méthyl- α -*p*-méthylphénéthylamine, F. 159-160°; méthyl- α -*p*-chlorophénéthylamine, F. 199-200°; méthyl- α -*p*-bromophénéthyl..., F. 196-197°; éthyl- α -phénéthylamine, F. 199-200°; éthyl- α -*p*-méthylphénéthylamine, F. 217-218°; éthyl- α -*p*-chlorophénéthylamine, F. < 250°; éthyl- α -*p*-bromophénéthyl..., F. < 250°; butyl- α -phénéthylamine, F. 154-155°; butyl- α -*p*-méthylphénéthylamine, F. 159-160°; butyl- α -*p*-chlorophénéthylamine, F. 174-175°; butyl- α -*p*-bromophénéthyl..., F. 174-175°. P. CARRÉ.

La scission du chlorure de benzyldiméthylphénylammonium par certains sels contenant du soufre; SNYDER H. R. et SPECK J. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 668-670). — Le chlorure de benzyldiméthylphénylammonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})$, est scindé par les solutions aqueuses de HSNa , SNa_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, CNSNa , SO_3Na_2 et SO_2NaH , avec libération de diméthylaniline et formation d'un dérivé dans lequel le radical benzyle est fixé sur S du réactif.

P. CARRÉ.

Sur la synthèse de substances ayant une action antispasmodique; BUTH W., KULZ F. et ROSENMUND K. W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 19-28). — Un certain nombre de bis-(β -aryléthyl)-amines (Ar.CH.CH_2) $_2\text{NH}$ ont été préparées, et leur action antispasmodique a été comparée à celle de la papavérine prise pour unité. Les amines suivantes ont été obtenues par élimination de NH_3 entre 2 molécules d'amines primaires : 1° bis-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 268-269°; 2° bis-[β -méthoxy-4-phényl]-éthyl]-amine, chlorhydrate, F. 265-266°; 3° bis-[β -(diméthoxy-3,4-phényl)-éthyl]-amine, chlorhydrate, F. 199°; 4° bis-[β -méthylèneedioxy-3,4-phényl]-éthyl]-amine, F. 76°, chlorhydrate, F. 262°. Les amines suivantes ont été obtenues en réduisant les bases de Schiff résultant de la condensation d'une amine primaire avec une aldéhyde ou avec une cétone par Na et l'alcool; 5° benzyl-[β -phényl]-éthyl]-amine, chlorhydrate, F. 265-266°; 6° [β -méthoxy-4-phényléthyl]-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 242-243°; 7° [β -diméthoxy-3,4-phényléthyl]-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 189°; 8° [β -(méthylèneedioxy-3,4-phényléthyl)-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 242°; 9° phénylisopropyl- β -phényléthylamine, chlorhydrate, F. 160°; 10° [β -méthoxy- β -phényléthyl]-phénylisopropyl)-amine, chlorhydrate, F. 150-155° et 205°; 11° [β -méthoxyphénylisopropyl]-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 173°; 12° (diméthoxy- β -3,4-phénylisopropyl)-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 182°; 13° (méthylèneedioxy- β -3,4-phénylisopropyl)-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 200°; 14° (β -méthoxy- β -phényléthyl)-(β -phénylméthyl)-amine, Eb_{13} , 213-215°, chlorhydrate, F. 146-147°; 15° bis-(diméthoxy- β -3,4-phénylisopropyl)-amine, $\text{Eb}_{0,11}$, 254-256°, chlorhydrate, F. 206-207°; 16° bis-phénylisopropylamine (racém. et méso), Eb_{10} , 176-178°, chlorhydrate, F. 197°; 17° (α -éthyl- β -phényléthyl)-(β -phényléthyl)-amine, Eb_{12} , 187-189°, chlorhydrate, F. 127°; 18° (α -propyl- β -phényléthyl)-(β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 154°-159° (α isobutyl- β -phényléthyl)-(β -phényléthylamine, chlorhydrate, F. 261°; 20° (α , β -diphényléthyl)-(β -méthoxyphényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 267-268°; 21° (α , β -diphényléthyl)-(β -méthoxy- β -phényléthyl)-amine, chlorhydrate, F. 256°; 22° (α -benzyl- β -phényléthyl)-phénylisopropyl)-amine, chlorhydrate, F. 194°; 23° bis-(β -méthoxy- β -phényléthyl)-amine (racém. et méso), chlorhydrates, F. 201° et 234°. P. CARRÉ.

Sur les vinylamines; KRARBE W. et SCHMIDT K. H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 381-390). — L'ami-

nométhyl-diphénylcarbinol est condensé avec l'oxalate d'éthyle en *N*-éthoxalylaminométhyl-diphénylcarbinol, F. 128-129°, et *N,N*-oxalyl-bis-(aminométhyl-diphénylcarbinol), F. 256-258°. Le *N*-éthoxalylcarbinol est déshydraté par le chlorure d'éthoxalyle en *N*-éthoxalyl- β , β -diphénylvinyllamine, F. 128-129°, saponifiée en β , β -diphénylvinyllamine, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH-NH}_2$, F. 141,5-142°, 5, picrate, F. 273°, se formant aussi par action de SO_4H_2 concentré sur l'aminométhyl-diphénylcarbinol, dérivé *N*-acétylé, F. 162-163°. Iozonolyse de cette vinylamine donne de la benzophénone. P. CARRÉ.

La sulfonation de la monométhylaniline; UPPAL I. S. et VENKATARAMAN K. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1938, **57**, 410-412). — La sulfonation par l'oléum à 20 0/0 à 185-190° conduit à l'acide *N*-méthylsulfanilique, feuillets incolores (H_2O), décomposés à 244-246° mais si cette sulfonation est effectuée à moins de 50° et en présence d'oléum à 80 0/0, on obtient un mélange d'acide *p* déjà décrit et d'acide *m*, aiguilles incolores et de tables rectangulaires allongées (H_2O), décomposés à 286-290°. Les proportions relatives des acides formés dépendent de la concentration de SO_4H_2 . La méthylation de l'acide *o*-anilique par SO_4CH_3 fournit l'acide *N*-méthyl-*o*-anilique, prismes hexagonaux incolores (H_2O), décomposés à 220°. Ces trois acides sont très peu solubles dans CH_3OH bouillant. *Sel* de pyridine de l'acide *p*-toluènesulfonysulfanilique, tables rectangulaires allongées, anhydres (H_2O), F. 255° tandis que le même sel précédemment décrit par Halberkann cristallisait avec 1 Aq et F. 177°; sel de *p*-chloraniline, aiguilles (H_2O) F. 230° (décomposition). Acide *p*-toluènesulfonyl-*N*-méthylsulfanilique (méthylation du sel de pyridine précédent ou condensation de l'acide *N*-méthylsulfanilique avec le chlorure de *p*-toluènesulfonyle); sel de Na, aiguilles incolores ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); sel de benzidine, F. 255° et décomposition; sel de *p*-chloraniline, F. 202° et sel de β -naphtyllamine, F. 201°. Acide *p*-toluènesulfonyl-*m*-anilique, ne donne pas de sel de pyridine; sel de *p*-chloraniline, cristaux (ClH dilué), F. 202°. Acide *p*-toluènesulfonyl-*N*-méthyl-*m*-anilique (méthylation de l'acide précédent ou condensation de l'acide *N*-méthyl-*m*-anilique avec le chlorure de *p*-toluènesulfonyle); sel de *p*-chloraniline, F. 148°; sel de Na plus soluble que celui de l'acide *p*-correspondant. Acide *p*-toluènesulfonyl-*o*-anilique; sel de Na, cristaux (H_2O puis $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); sel de *p*-chloraniline, tables rectangulaires allongées, F. 214°. Acide *p*-toluènesulfonyl-*N*-méthyl-*o*-anilique (préparations analogues à celles des acides *m* et *p*); sel de *p*-chloraniline, F. 195° et sel de β -naphtyllamine, F. 196°.

L. SAUVE.

Potentiels d'oxydation-réduction des quinone-aniles et des indoanilines substituées; FIESER L. F. et BRADSHAW C. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 376-383). — Etude potentiométrique de plusieurs paires de substances isomères du type *p*-quinone-anile, dans lesquels un substituant se trouve soit dans le noyau quinonique, soit dans le noyau benzénique et en même position. Les résultats montrent que l'influence d'un substituant 3, correspond à un peu plus de la moitié de l'effet total observé, le reste de l'effet étant attribuable à la modification de structure du réductant. Les déterminations ont porté sur la naphthoquinone-1,4-anile, F. 102°, réduite et acétylée en phényl-acétoxy-4-naphtyl-1)-amine, F. 135°, et la benzo-2',3'-quinone-1,4-anile, F. 138°, *p*-acétoxyphényl- α -naphtyllamine, F. 135°; la *N,N*-diméthylindoaniline (bleu phénol), la méthyl-2-*N,N*-diméthylindoaniline, F. 127°, la méthyl-3-*N,N*-diméthylindoaniline, F. 121°, méthyl-2-*oxy*-4-diméthylamino-4'-diphényllamine, F. 121-122°, la méthyl-2'-*N,N*-diméthylindoaniline, F. 113-114°; les méthoxy-3- et 2'-*N,N*-diméthylindoanilines, méthoxy-2-*oxy*-4-diméthylamino-4'-diphényllamine, F. 137°, *oxy*-4-méthoxy-2'-diméthylamine-4'-diphényllamine, chlorhydrate, tables; les chlo-

ro 3 et 2-N.N-diméthylindoanilines; la tétraméthylène-2,3-N.N-diméthylindoaniline, ces dernières substances ont aussi été réduites en dérivés aminés correspondants.

P. CARRÉ.

Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthylanilide butyrique; MONTAGNE M. et ISAMBERT Y. (*C. R.*, 1939, 208, 285-287). — La condensation de l'éthylanilide butyrique avec C_2H_5MgBr donne deux produits principaux: le diéthylpropylcarbinol et l'éthylanilide α -éthyl β -éthyl- β -hydroxy-hexanoïque (*Ibid.*, 1936, 201, 331). La formation de ce dernier corps semble s'expliquer de la manière suivante: l'éthylanilide butyrique $C_2H_5-CH_2.CO.N(C_6H_5)C_2H_5$ serait transformée par C_2H_5MgBr en un véritable dérivé bromomagnésien $C_2H_5.CHMgBr.CO.N(C_6H_5)C_2H_5$, qui se condenserait avec une partie de l'éthylpropylcétone $C_2H_7.CO.C_2H_5$ libérée avant toute hydrolyse, dans le milieu réactionnel (*loc. cit.*): il se formerait ainsi un produit $C_2H_7.(C_2H_5)C(MgBr).CH(C_2H_5).CO.N(C_6H_5)C_2H_5$, dont l'hydrolyse fournirait l'éthylanilide β -hydroxylé. L'éthylanilide butyrique serait alors à rapprocher de l'acide phénylacétique qui donne avec les dérivés magnésiens des réactions tout à fait analogues (Ivanoff et Spassof, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 49, 371). D'autres condensations anormales des amides N-dialcoylées, en particulier la condensation des amides acétiques en amides acétylacétiques, seraient peut-être susceptibles d'une explication du même genre.

Y. MENAGER.

Sur l'ammonolyse du dichlorure de l'isocyanate de benzoyle; AMBELANG J. C. et JOHNSON T. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 632-633). — La réaction de NH_3 sur le dichlorure de l'isocyanate de benzoyle, Eb_{17} : 131-132°, ne donne pas la benzoylguanidine obtenue par Traubé en traitant le benzoate d'éthyle par la guanidine, mais le sel d'Am de la benzoylguanamide $C_6H_5C(OH)_2 = N-CN$, F. 140°.

P. CARRÉ.

Sur la connaissance de la diphenylcarbazonne; KRUMHOLZ P. et KRUMHOLZ E. (*Monatsh.*, 1937, 70, 431-436). — La diphenylcarbazonne $C_6H_5.N=N.CONHNHC_6H_5$ en solution perd peu à peu sa couleur. On a pensé qu'il y restait encore de la diphenylcarbazonne ($C_6H_5.NH.NH_2$) CO s'oxydant peu à peu en carbazonne et on a cherché à isoler de la carbazonne exempte de carbazide. Effectivement par dissolution dans le carbonate on isole un composé F. 127° (alcool + eau) qui paraît identique au produit initial sauf en ce qui concerne la réaction des chromates qui est négative. C'est la carbazonne pure. Des mesures d'absorption montrent que le produit habituel est une combinaison moléculaire de carbazonne et de carbazide. Le sel décrit par Cazeneuve (*Bull. Soc. Chim. France*, 1900 (3), 23, 592) est un mélange. Le vrai sel monosodique de la carbazonne est en cristaux violets et non pas en feuillets chocolat. H. WAHL.

Sur l'autoxydation de la diphenylcarbazonne; KRUMHOLZ P. et WATZKE H. (*Monatsh.*, 1937, 70, 437-446). — L'autoxydation de la diphenylcarbazonne peut se faire en l'absence d'air par une solution ammoniacale de Cu^{II} . En l'absence d'air la couleur du sel de cuivre et celle de la carbazonne disparaissent. Si on amène ensuite de l'air, le cuivre s'oxyde et la couleur de Cu^{II} réapparaît. On constate qu'il faut 2 molécules de sel de Cu^{II} pour 1 de carbazonne. Les cyanures empêchent l'action de Cu^{II} par formation de cyanure de Cu^I non autoxydable. On étudie la cinétique de la réaction en fonction de la concentration en carbazonne, cuivre et NH_3 . Les amines peuvent remplacer le NH_3 mais la réaction est spécifique du cuivre. Cette réaction permet de déceler $2 \cdot 10^{-6}$ mol. de Cu par litre. H. WAHL.

Sur quelques dérivés amidiques tertiaires;

JOLLES E. et BINI B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, 68, 510-515). — *Triphénylsemicarbazide* (action de la phénylhydrazine sur le chlorure diphenylcarbamiq. F. 151-152°). En traitant ce composé par Cl_2Fe , on obtient la *phénylazocarbonediphenylamide*, F. 157°, qui, oxydé par l'acide peracétique, donne la *phényloxy-carbonephénylamide*, F. 163°. De la même façon, ou a obtenu les composés suivants: *p-chlorophénylthiazocarbonediphenylamide*, F. 164°, *p-chlorophénylazocarbonediphenylamide*, F. 151°, et *p-chlorophénylthiazocarbonediphenylamide*, F. 162°. *Phénylthiazocarboneméthylphénylamide* (action de la phénylhydrazine sur le chlorure méthylphénylcarbamiq.), F. 134°. *p-Tolylazocarbonamide* (action de l'acide peracétique sur la *p*-tolylazocarbonamide), F. 181°,5 (décomposition). La *p*-chlorophénylthiazocarbonamide ne réagit pas avec le chlorure méthylphénylcarbamiq. ni avec le chlorure diphenylcarbamiq.

M. MARQUIS.

L'influence des substituants sur les vitesses de décomposition des sels de potassium d'acides dihydroxamiques, le réarrangement de Lossen; BRIGHT R. D. et HAUSER C. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 618-629). — Etude de la vitesse de déc. avec réarrangement, par la chaleur, des sels de K d'acides dihydroxamiques, $KO.C(R)=N-X \rightarrow O=C=N-R + KX$. Pour $R=C_6H_5$ et R' variable, les vitesses de déc. sont en général en relation directe avec les forces des acides correspondants $R-CO_2H$, même lorsque R' est un phényle ortho-substitué. Pour $R=C_6H_5$ et R' phényle méta ou para-substitué, les vitesses sont approximativement inverses des forces des acides correspondants $R-CO_2H$. Pour les dérivés méthylés l'ordre des vitesses est $o-CH_3 > p-CH_3 > m-CH_3 > H$; pour les dérivés nitrés, $p-NO_2 < m-NO_2 < o-NO_2 < H$; pour les dérivés halogénés, $o-F < o-Cl < o-Br$; pour R variable, cyclohexyle $>$ phénylvinyle $>$ phényle $>$ benzyle $>$ β -phényléthyle. Les acides dihydroxamiques suivants ont été préparés: *Benzhydroxamates* de: *benzoyle*, F. 163-164°, *o-chlorobenzoyle*, F. 130-131°, *o bromobenzoyle*, F. 132-133°, *o* et *m-nitrobenzoyle*, F. 131-132° et 149-150°, *o-méthylbenzoyle*, F. 125-126°, *m-méthylbenzhydroxamate* de *m-fluorobenzoyle*, F. 114-116°; *cinnamhydroxamate* de *benzoyle*, F. 156-157°; *m*- et *p-chlorobenzenhydroxamate*, *m*- et *p-bromobenzenhydroxamates* d'*o-chlorobenzoyle*, F. 147°, 147-148°, 142-143° et 154-155°; *m*- et *p-nitrobenzenhydroxamates* d'*o-nitrobenzoyle*, F. 159-160°, 162-163°; *p-méthoxybenzenhydroxamate* et *p-méthylbenzenhydroxamate* de *benzoyle*, F. 164-165° et 163-164°; *benzhydroxamates* d'*o-méthoxybenzoyle*, F. 112-114°, de *phénylacétyle*, F. 69-70°, de β -phénylpropionyle, F. 99-101°; *hexahydrobenzenhydroxamate* et *phénylacéthylhydroxamate* de *benzoyle*, F. 148-149° et 121-122°; *o*- et *p-méthoxyphénylacéthylhydroxamates* de *benzoyle*, F. 116-117° et 123-124°; β -phénylpropionhydroxamate, *o-méthylbenzenhydroxamate* et *o-méthoxybenzenhydroxamate* de *benzoyle*, F. 132-133°, 108-109°, et 91-92°; *o-fluorobenzenhydroxamate* d'*o-chlorobenzoyle* F. 124-125°; *o-chlorobenzenhydroxamates* de *benzoyle* et d'*o-chlorobenzoyle*, F. 120-121°, et 144-145°; *o-bromobenzenhydroxamate* d'*o-chlorobenzoyle*, F. 141-143°; *o-nitrobenzenhydroxamate* d'*o-nitrobenzoyle*, F. 163-164°; *acéthydroxamate* de *benzoyle*, F. 98-99°.

P. CARRÉ.

Sur le diazotate normal de l'acide benzène o-carbonique; ILLARI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, 68, 532-542). — Etude de la décomposition du chlorure de l'acide diazobenzène-*o*-carbonique en milieu hydroalcoolique alcalin. Il y a dégagement d'azote et formation d'acide benzoïque et oxydation de l'alcool en aldéhyde acétique. Comme produit principal de la réaction, on obtient une substance rouge foncée $(C_6H_6N_2O_2)_n$, F. 245° (décomposition) à laquelle, d'après ses propriétés physiques et chimiques, on a attribué la

constitution d'un tétrazène symétrique. M. MARQUIS.

Sur la scission alcaline de quelques dérivés azoxycarboniques; JOLLES E. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 504-509) — La phénylazoxycarbonamide traitée à chaud par un excès de Br₂ reste en grande partie inaltérée. Par action de HOK sur le tribromophénylazocarbonamide, il se forme de la *p*-bromaniline. En traitant la phénylazoxycarbonatediphénylamide par Br₂ en solution CHCl₃, on obtient de la bromodiphénylamine. Par action de HOK sur la phénylazoxycarbonediphénylamine ou sur la *p*-chlorophénylazoxycarbonediphénylamide on obtient de la diphenylamine. Ces 2 composés se copulent avec le β-naphtol en présence de HOK dans CH₃OH en donnant respectivement du benzèneazo-β-naphtol et du chlorophénylazo-β-naphtol.

M. MARQUIS.

Recherches sur les colorants azoïques III; ROLLETT A. (*Monatsh.*, 1937, **70**, 425-430). — Etude du spectre d'absorption de quelques azoïques en fonction du pH: ce sont les azoïques de l'auiline, *o*, *m*, *p*-nitraniline, *p*-aminophénol, *o*, *m*, *p*-toluidine, *o*, *m*, *p*-anisidine, acide *o*, *m*, *p*-aminobenzoïque, *p*-chloraniline, *m* et *p*-aminoacétanilide avec les acides 1.4 et 1.5-naphtylamine sulfoniques. Ces azoïques présentent un virage dans la zone de pH 4 à 5. Les oxyazoïques isomères ont aussi un virage dans la même zone quelque soit la base diazotée. La méthylation ou l'acétylation ne change pas la zone du virage. Finalement on constate que les acides amino- et oxy-naphtalène sulfoniques présentent eux-mêmes un changement de spectre en milieu acide ou alcalin.

H. WAHL.

Les dérivés métalliques des hydrazones et des oxime-hydrazones du benzile; TAYLOR T. W. J., CALLOW N. H. et FRANCIS C. R. W. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 257-263). — On a préparé des complexes de Fe, Ni, Cu et Co avec certaines substances organiques contenant le groupe =C=N-NH₂; la configuration stéréochimique joue un rôle dans la formation de ces complexes ainsi que dans le cas des oximes. Les complexes d'hydrazones sont beaucoup plus difficiles à purifier que les complexes d'oximes, et il est impossible d'utiliser les analogies de ces complexes pour en déduire des analogies de configuration stéréochimique. On a préparé, avec la monohydrazone du benzile (C₁₄H₁₁ON₂)₂Ni (impur); avec la monohydrazone du tert-butylglyoxal (CH₃)₂C-CO-CH=N-NH₂, F. 81°, un mélange de :



L'azine de benzil et d'acétone :



F. 86°, donne C₃₁H₂₆O₂N₄Ni; l'azine de benzile et d'aldéhyde benzoïque C₆H₅-CO-C(C₆H₅)=N=N-CH-C₆H₅, F. 151°, ne forme pas de complexe avec Ni. L'hydrazone de l'aldéhyde salicylique donne des complexes du type R₂Ni et R₂Cu, qui sont déc. par les acides minéraux dilués et par NH₃ avec formation de salicylidène-azine, F. 216°. La β-oxime-hydrazone du benzile, F. 171°, ne forme pas de complexe avec Ni, Fe ou Co; l'α-oxime-hydrazone du benzile, F. 216°, forme des complexes, on a isolé C₂₈H₂₄O₂N₆Fe. 2H₂O.

P. CARRÉ.

Action de la phénylhydrazine sur les ω-halogénocétone, sur la tétraphényltétracarbazone; BODFORSS S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 468-482). — Il est montré que le produit de la réaction de la phénylhydrazine sur l'ω-bromacétophénone, dans l'alcool, à 0°, est la phényl-(α-phénylviny)-diimide C₆H₅ C(=CH₂).N=N.C₆H₅, F. 137-138° (déc.); dans l'alcool bouillant il se forme la bis-phénylhydrazone du diphenacryle C₆H₅.NH.N=C(C₆H₅).CH₂.CH₂.C(C₆H₅)=N.NH.C₆H₅, F. 195° (déc.), identique au produit obtenu par action

de la phénylhydrazine sur le diphenacryle, et non de la tétraphényltétracarbazone. Cette bis-phénylhydrazone s'obtient aussi quand on réduit la phényl-(α-phénylviny)-imide par l'amalgame de Na. La réaction de la phénylhydrazine sur le chlorure de désyle donne la bis-phénylhydrazone-β du benzile, F. 233° (déc.). L'otolylhydrazine réagit avec l'ω-bromacétophénone et avec la *p*-méthoxy-ω-chloracétophénone pour donner respectivement l'otolyl-(α-phénylviny)-diimide, F. 160°, et l'otolyl-(α-*p*-méthoxyphénylviny)-diimide, F. 80°, dérivé *o*-méthoxy correspondant, F. 80° (déc.). La *p*-nitro-phénylhydrazine paraît réagir de manière anormale sur l'ω-bromacétophénone, avec formation d'une substance C₂₀H₁₆O₄N₆, rouge, inf. 270°.

P. CARRÉ.

Action des bases hydraziniques sur quelques urées substituées; JOLLES E. et RAGNI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 516-521). — La phénylhydrazine réagit avec la N-méthyl-N-phénylurée et avec la N,N-diphénylurée en donnant de la diphenylcarbazide. N-phényl-N-méthylphénylurée (chauffage du chlorure diphenylcarbamique avec la méthylaniline) F. 106°. Ce composé ainsi que la N,N-diéthyl-N,N-diphénylurée ne réagissent pas avec la phénylhydrazine. La N-méthyl-N-phénylurée donne avec la *p*-chlorophénylhydrazine, de la *p*-chlorophénylhydrazocarbonanilide, avec la phénylsemicarbazide et la diphenylcarbazide du phénylurazole et avec le N-phényluréthane de la phénylhydrazocarbonanilide.

M. MARQUIS.

Action de la phénylhydroxylamine sur les composés ayant une liaison éthylique. IV. Sur quelques réactions avec les hydroxylamines β-subsituées; JOLLES F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 488-496). — Phényl-amino-dibenzoyléthylène (action de la phénylhydroxylamine sur le trans-dibenzoyléthylène) F. 128°. *p*-Tolyl-amino-dibenzoyléthylène (action de la *p*-tolylhydroxylamine sur le trans-dibenzoyléthylène) F. 142°. Phénylhydroxylamino-2-phényl-2-propio-phénone (action de la phénylhydroxylamine sur la benzylidène-acétophénone) F. 149-150°. *p*-Tolylhydroxylamino-2-phényl-2-propio-phénone F. 151°. Dicéto-2.5-N-*p*-tolylhydroxylamino-3-pyrrolidine (action de la phénylhydroxylamine sur la maléinimide) F. 185° avec décomposition. Dicéto-2.5-*p*-toluidine-3-pyrroline (action de la *p*-tolylhydroxylamine sur la maléinimide) F. 224°. Dicéto-2-5-*α*-naphthylhydroxylamino-3-pyrrolidine, F. 166°. *N*-oxy-N-phényl-N-benzylmalonale éthylique (action de la phénylhydroxylamine sur l'éther benzylidénemalonique) F. 110-112°. Benzylidénemalonanilide (ébullition de la malonanilide avec C₆H₅CHO dans la pyridine) F. 217°. En faisant réagir ce composé avec la phénylhydroxylamine, on obtient la *N*-oxy-N-phényl-N-benzylmalonanilide F. 284°. La β-phénylhydroxylamine ne réagit pas avec le benzylidénécamphe, la cinnamoylanilide et l'éther crotonique. Avec la benzylidène-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, elle donne du benzylidénedipyrazolone, avec la benzylidène-aniline, de la phénylnitron et avec la *p*-oxybenzylidène-aniline de la *p*-oxyphénylnitron F. 210°.

M. MARQUIS.

Mono- et dibromuration de certains acétamido-4-diphényles hétéronucléaires substitués; CASE F. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 767-770). — Le bromo-2-acétamino-4-biphényle est bromé en dibromo-2.3'-acétamino-4'-diphényle, F. 161-162°, hydrolysé en dibromo-2.3'-amino-4'-diphényle, F. 69-70°, bromé à son tour en tribromo-2.3'.5'-amino-4'-diphényle, F. 100-101°, dérivé acétylé, F. 223-224°, désaminé en tribromo-2.3'.5'-diphényle, F. 68-69°. La bromuration de l'acétamino-4-nitro-2-biphényle, F. 148°, fournit le bromo-3-amino-4-nitro-2-diphényle, F. 169-170°, hydrolysé en bromo-3-amino-4-nitro-2-biphényle, F. 83-84°, bromé en dibromo-3.5-amino-4-nitro-2-biphényle, déri-

vé acétylé, F. 220-221°. L' amino-4-nitro-3-diphényle, F. 127-128°, a été bromé, sous la forme de son dérivé acétylé, F. 189-190°, en bromo-3-amino-4-nitro-3'-biphényle, F. 110-111°, dérivé acétylé, F. 164-165°, bromé en dibromo-3-5-amino-4-nitro-3'-biphényle, F. 175-176°, dérivé acétylé, F. 255-256°, désaminé en dibromo-3-5-nitro-3'-biphényle, F. 165-166°, réduit en dibromo-3-5-amino-3-biphényle, F. 67-68°, dérivé acétylé, F. 177-178°. L'acétamino-3-biphényle a été nitré en dinitro-4.4'-acétamino-3-biphényle, F. 180°; dinitro-4.4'-acétamino-3-biphényle, F. 180°; dinitro-4.4'-amino-3-biphényle, F. 252-253°.

P. CARRÉ.

La constitution de la soi-disant phénoldiphénéine: HUNTRESS E. H. et MOOS G. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 526-527). — Il est montré que le produit obtenu par condensation de l'anhydride diphénique avec le phénol, et appelé phénoldiphénéine, ne possède pas une constitution analogue à celle de la phtaléine du phénol, mais est un dérivé du biphényle [-C₆H₄.CO.C₆H₄OH]₂, car son éther diméthylque, F. 150°-5-151°-5 est identique avec le dianisoyl-2.2'-biphényle obtenu par condensation de 2 mol. de bromo-2-méthoxy-4'-benzophénone.

P. CARRÉ.

Hydrazides de l'acide diphénique: LABRIOLA R. A. (*An. Assoc. Quim. Arg.*, 1937, **25**, 121-131). — La monohydrasidate de l'acide diphénique s'obtient par chauffage de l'anhydride diphénique avec l'hydrate d'hydrazine. Recristallisée dans l'alcool elle fond à 183° en se décomposant. Par chauffage dans le vide, elle perd une molécule d'eau pour donner l'hydrazide secondaire F. 305° que l'on peut encore préparer par condensation du chlorure de l'acide diphénique avec NH₂.NH₂.H₂O ou par condensation d'une molécule d'ester diméthylque de l'acide diphénique avec deux molécules d'hydrate d'hydrazine. Lorsque la réaction n'a lieu qu'avec une molécule d'hydrate d'hydrazine, il se forme la dihydrazide de l'acide diphénique F. 215-216°. La constitution de la monohydrasidate et de l'hydrazide secondaire de l'acide diphénique, obtenus pour la première fois, est démontrée par synthèse et par analyse. On a préparé aussi l'azide de la monohydrasidate qui se décompose à 58-60° et le dérivé diacétylé de la dihydrazide F. 185-186°C.

G. LAPLACE.

Synthèse de benzoïnes mixtes: FUSON R. C., EMERSON W. S. et WEINSTOCK H. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 412-413). — Le mésitylgyoxal a été condensé, par Cl₃Al, avec le benzène, le toluène, le m-xylène et le mésitylène, respectivement en triméthyl-2.4.6-benzoïne, F. 103°-5-104°-5 (rendement 57 0/0); tétraméthyl-2.4.4'.6-benzoïne, F. 95-95°-5 (rendement 24 0/0); oxydé en tétraméthyl-2.4.4'.6-benzile, F. 102°-5-103°; pentaméthyl-2.2'.4.4'.6-benzoïne, F. 120-120°-5 (rendement 17 0/0), oxydé en pentaméthyl-2.2'.4.4'.6-benzile, F. 84°-5-85°; et hexaméthyl-2.2'.4.4'.6-benzoïne, F. 130°-5-131° (rendement 40 0/0), hexaméthylbenzile, F. 122°. Le mésitylgyoxal est aussi condensé avec le m-xylène, les diméthyl-3.5-anisol et phénétol, en triméthyl-2.4.6-benzoyl-di-(diméthyl-2.4-phényl)-méthane, F. 146°-5-147°; triméthyl-2.4.6-benzoyl-di-(diméthyl-2.4-méthoxy-6-phényl)-méthane, F. 155°-5-156°-5, et triméthyl-2.4.6-benzoyl-di-(diméthyl-2.4-éthoxy-6-phényl)-méthane, F. 168-169°.

P. CARRÉ.

Benzoylmésitylacétylène: FUSON R. C., VOLLYOT G. E. et HICKSON J. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 410-412). — Parmi les produits de la réaction de C₆H₅MgBr sur l'éther méthylique de l'énol du triméthyl-2.4.6-benzoyl-acétonitrile C₉H₁₁.C(OCH₃)=CH.CN, on trouve du benzoylmésitylacétylène. C₉H₁₁.C≡C.CO.C₆H₅, F. 17°. semicarbazone, F. 171-172°, identique au produit obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le dérivé sodé

du mésitylacétylène. Le benzoylmésitylacétylène a été hydrogéné en benzoyl-1-mésityl-2-éthane, F. 85-85°-5, et condensé avec C₆H₅MgBr en C₂₄H₂₂O, F. 97°-5-98°-5; il a aussi été hydraté par SO₄H₂ en triméthyl-2.4.6-dibenzoylméthane, F. 74-77°.

P. CARRÉ.

La condensation du paraformaldéhyde avec les cétones aromatiques, mésitylcétones: FUSON R. C., ROSS W. E. et McKEEVER C. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 414-417). — L'acétomésitylène réagit avec le paraformaldéhyde pour donner, de l'alcool 3-(triméthyl-2.4.6-benzoyl)-éthylque, Eb₄: 132-135°, oxydé en acide triméthylbenzoylformique, F. 117-118°, chlorure correspondant C₉H₁₁.CO.CH₂.CH₂Cl, Eb₃: 137-139°; et un produit bimoléculaire, le di-(triméthyl-2.4.6-benzoyl)-2.4-pentadiène-2.4 C₉H₁₁.CO.C(CH₃).CH=C(CH₃).CO.C₉H₁₁, F. 107°. Le paraformaldéhyde et le propiomésitylène donnent un dérivé méthylénique C₉H₁₁.CO.C(CH₃)=CH₂, Eb₃: 90-95°; avec l'isobutyromésitylène, il se forme l'alcool β-triméthyl-2.4.6-benzoyl-isobutylique C₉H₁₁.CO.C(CH₃)₂.CH₂OH, Eb₇: 153°, phényluréthane, F. 116-116°-5. La condensation de l'acétomésitylène avec le formol à 40 0/0, par HONa, fournit le di-(triméthyl-2.4.6-benzoyl)-2.4-pentadiène-2.4, réduit en C₂₅H₃₂O₂, Eb₄: 228-230° dérivé dibromé C₂₅H₂₈O₂Br₂, F. 108°-5-109°-5, dérivé tétranitré C₂₅H₂₄O₁₀N₄, F. 258-259°, condensé avec le chlorure d'acétyle par Cl₂Zn en C₂₉H₃₄O₄Cl₂, F. 177-178°. La réaction du paraformaldéhyde avec le di-(triméthyl-2.4.6-benzoyl)-1.3-propane, F. 132-133°, et avec le di-(triméthyl-2.4.6-benzoyl)-1.3-butane donne des cétones non saturées F. 107° (ci-dessus) et F. 122-123°.

P. CARRÉ.

Arylgyoxals et empêchement stérique: FUSON R. C., EMERSON V. S. et GRAY H. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 480-482). — L'o-phénylènediamine réagit avec l'α-naphtylgyoxal, Eb₆: 142-145°, hydrate, F. 86-91°, dinitro-2.4-phénylhydrazone, F. 246°-5-247°-5, et avec le diméthyl-2.4-phénylgyoxal, Eb₁₃: 118-123°, dinitrophénylhydrazone, F. 180-181°, pour former l'α-naphtylquinoxaline, F. 116-116°-5, et la diméthyl-2.4-phénylquinoxaline, F. 56-57°; elle ne forme pas de quinoxaline avec le mésitylgyoxal, monoxime, F. 138-139°, ni avec le triéthyl-2.4.6-phénylgyoxal, Eb₁₀: 125-130°, monoxime, F. 107-107°-5, mais de la di-(mésitylgyoxal)-o-phénylènediamine C₂₈H₂₈O₂N₂, F. 183-184°, et de la di-(triéthylphénylgyoxal)-o-phénylènediamine, F. 136-136°-5. Le mésitylgyoxal forme un hémicétal éthylque stable, F. 55-55°-5, qui se réarrange en acide mésityl-glycolique (ester méthylique, F. 150-151°, ester éthylique, F. 53°-5-54°, ester isopropylique, F. 62-63°-5, Eb₂: 122-124°) quand on le traite par un alcoolate de Na. Le triéthylgyoxal ne forme pas d'hydrate ni d'hémicétal; il est réarrangé en acide triéthyl-2.4.6-phénylgycolique, F. 91-92°, quand on le chauffe avec l'éthylate de Na.

P. CARRÉ.

Condensations des cétones avec les phénols: MC GREAL M. E., NIEDERL V. et NIEDERL J. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 345-348). — La condensation des cétones aliphatiques, alicyloxy et aromatiques avec le phénol et avec l'o-crésol fournit des composés du type diphénylméthane. β,β-Bis-(p-oxyphényl)-butane CH₃.C(C₆H₄OH)₂.C₄H₉, F. 125°, dérivé tétranitré, F. 168°; β,β-bis-(méthyl-3-oxy-4-phényl)-butane, F. 140°, diacétate, F. 71°; β,β-bis-(oxy-4-phényl)-pentane, F. 149°; β,β-bis-(oxy-4-phényl)-8 méthylpentane CH₃.C(C₆H₄OH)₂.CH₂.CH(CH₃)₂, F. 150°, dérivé tétranitré, F. 154°; β,β-bis-(méthyl-3-oxy-4-phényl)-8 méthylpentane, F. 129°. Bis-1.1-(oxy-4-phényl)-cyclohexane, C₆H₁₀(C₆H₄OH)₂, F. 184°, diacétate, F. 124°; di-phényluréthane, F. 148°, ce diphenol est disproportionné, par pyrolyse, en phénol et oxy-4'-phénylcyclohexane, F. 132°, acétate, F. 145°; bis-1.1-(méthyl-3'-oxy-4'-phényl)-cyclohexane, F. 186°, diacétate, F. 232°, di-phényluréthane,

F. 142°, (*méthyl-3'-oxy-4'-phényl*)-1-cyclohexane, F. 126°, acétate, F. 134°; *bis*-(oxy-4'-phényl)-1.1-méthyl-3-cyclohexane, F. 167°, (oxy-4'-phényl)-1-méthyl-3-cyclohexane, F. 110°, acétate, F. 127°; *bis*-(oxy-4'-phényl)-1.1-méthyl-4-cyclohexane, F. 180°, (oxy-4'-phényl)-1-méthyl-4-cyclohexane, F. 118°, acétate, F. 136°; *bis*-(oxy-4'-phényl)-1.1-cyclopentane, F. 156°, (oxy-4'-phényl)-cyclopentane, F. 90°, acétate, F. 115°. α -Phényl- α,α -bis-(oxy-4'-phényl)-éthane, F. 175°, diacétate, F. 180°; α -phényl- α,α -bis-(méthyl-3-oxy-4-phényl)-éthane, F. 141°, diacétate, F. 118°; α -p-tolyl- α,α -bis-(oxy-4-phényl)-éthane, F. 133°, diacétate, F. 151°.

P. CARRÉ.

Les réactions des triphénylméthoxydes; BOWDEN S. T. et JOHN T. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 314-317). — Les dérivés Li et Rb du triphénylcarbinol (C₆H₅)₃OM, sont obtenus par action directe du métal sur le triphénylcarbinol; le dérivé Na est préparé par action de Na sur le triphénylcarbinol dans le xylène bouillant. Ces composés sont très réactifs, ils réagissent avec le bromure de benzyle et avec le sulfate de méthyle pour donner les éthers benzylique et méthylique du triphénylcarbinol. Le dérivé (C₆H₅)₃COMgBr, formé par action de C₆H₅MgBr, sur la benzophénone ou sur le triphénylcarbinol, ne donne pas d'éthers du triphénylcarbinol avec CH₃I ou avec le bromure de benzyle mais il réagit avec le chlorure d'acétyle pour former le chlorure de triphénylméthyle. La réaction de COCl₂ sur C₆H₅OMgBr, donne du carbonate de phényle.

P. CARRÉ.

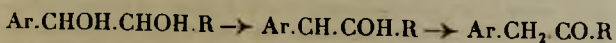
La phosphorescence du tétraphénylméthane et de ses dérivés; CLAPP D. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 523-524). — La durée de la phosphorescence du tétraphénylméthane augmente quand la température s'abaisse; à peine visible à 130°, 2 secondes à 125°, 4 secondes à 80°, 9 secondes à 40° et 35 secondes à -20°. Les dérivés suivants du tétraphénylméthane sont aussi fluorescents; oxy-4-, dioxy-2.4-, méthoxy-4-, diméthoxy-2.4-, éthoxy-4-, amino-4-, méthylamino-4-, éthylamino-4-, F. 172-173°, *n*-butylamino-4-, F. 135-136°, diméthylamino-4-, diéthylamino-4-, F. 177°-5-178°-5, *di-n*-butylamino-4-, F. 177-178°, amino-4-méthyl-3-, et amino-4-diméthyl-3.5. L' α -triphényl-méthylpyrrol est aussi phosphorescent.

P. CARRÉ.

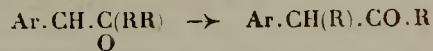
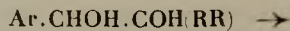
Transposition hydrobenzoïque ou semihydrobenzoïque avec remplacement d'un ou deux aryles par d'autres radicaux; TUFFENEAU M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 404-431). — La transposition hydrobenzoïque consiste en la transformation des diarylglycols (hydrobenzoïnes), par déshydratation, en diarylacétaldéhydes :



La transposition hydrobenzoïque ou semihydrobenzoïque peut être réalisée également : par isomérisation des époxydes correspondant aux diarylglycols, par désamination des aminoalcools qui en dérivent, et probablement aussi par déshalogénéation de leurs halo-hydrines. Mais toutes ces réactions peuvent dans certains cas donner lieu également, soit à une déshydratation vinylique avec formation de cétone non transposée :



soit à une transposition semipinacolique avec formation de cétone transposée :



L'auteur examine les différents cas possibles d'obtention de ces réactions selon la constitution des produits sur lesquels on les réalise par rapport au type hydrobenzoïne Ar-CH-CH-Ar'. 1° Remplacement d'un seul

aryle par un alcoyle. La transposition hydrobenzoïque n'est possible que si la forme intermédiaire est du type Ar-CH(O)-CH-R; si elle est du type Ar-CH-CH(O)-R, c'est la déshydratation vinylique qui se produit.

A) Déshydratation des aryl-alcoyl-glycols et isomérisation des époxydes correspondants : elle ne donne pas lieu à transposition. B) Déshalogénéation des halo-hydrines : la déshalogénéation argentique ou mercurielle des iodhydrines Ar-CHOH-CHI-R s'accompagne en général de la transposition semihydrobenzoïque, mais on observe aussi, avec certains radicaux (éthyle, isopropyle) la déshalogénéation vinylique. C) Désamination des aminoalcools Ar-CHOH-CH(NH₂)-R : elle ne donne lieu à la transposition que dans le cas particulier où Ar=C₆H₅ et R=CH₃; dans les autres cas il ne se produit que la réaction vinylique. 2° Remplacement d'un aryle et de l'H voisin par deux alcoyles. La transposition hydrobenzoïque n'est possible que si la forme intermédiaire est du type Ar-CH(O)-C(RR'); si elle est du type Ar-CH-C(O)RR', c'est la transposition semipinacolique qui a lieu. A) Déshydratation des aryldialcoylglycols Ar-CHOH-COH(RR) : traités par SO₃H₂ dilué à chaud ils donnent l'une ou l'autre transposition selon la nature des radicaux substituants. C'est ainsi que le phényldiméthylglycol subit la transposition hydrobenzoïque et l'anisylidiméthylglycol la transposition semipinacolique. B) Isomérisation des époxydes Ar-CH-O-CHRR : il y a rupture à chaud de la liaison époxydique d'un côté ou de l'autre selon la capacité affinitaire des radicaux substituants. On retrouve en particulier la même différence de comportement entre le phényle et l'anisyle, même lorsqu'un des radicaux R est une chaîne cyclanique. C) Déshalogénéation des halo-hydrines : les iodhydrines Ar-CHOH-CI(RR) donnent lieu à la transposition semihydrobenzoïque tandis que les iodhydrines isomères Ar-CHI-C(OH)-RR' fournissent la transposition semipinacolique. Ces iodhydrines se préparant par fixation de IOH sur un carbure éthylénique, avec la règle que I se fixe sur le C le plus substitué, le phényldiméthyléthylène et l'anisylidiméthyléthylène conduisent ici encore à deux réactions différentes. Le premier donnant une cétone transposée, le second un aldéhyde transposé; par contre on n'observe pas cette différence si l'un des R est un noyau cyclanique, ce qui semble indiquer que I se fixe dans tous les cas près de ce noyau. 3° Remplacement d'un aryle par un radical vinyloxy. Le vinyloxy, soit par ses propriétés attractrices d'électrons soit pour toute autre cause, peut jouer le même rôle qu'un phényle. Il s'ensuit que la substitution d'un aryle des hydrobenzoïnes par un vinyloxy donne des produits susceptibles de transposition hydrobenzoïque. A) La déshydratation du phénylvinyloxy et l'isomérisation de l'oxyde de phénylvinyloxy conduisent à la formation exclusive d'aldéhyde phénylcrotonique. B) La déshydratation du phénylvinyloxy et l'isomérisation de l'oxyde de phénylvinyloxy conduisent à la formation exclusive de phénylméthylvinylacétaldéhyde. 4° Remplacement des deux aryles par deux vinyloxy. Ici encore le vinyloxy se comporte absolument comme un phényle : la déshydratation du divinylglycol conduit à l'aldéhyde vinylcrotonique. (La déshydratation du même produit réalisée par Urion (*Ann. Chim.*, 1934, (II), 1, 5) donne l'aldéhyde cyclopenténylformique par un mécanisme de cyclisation qui n'est pas encore élucidé). 5° Remplacement des

deux aryles par deux méthylènes d'un cyclane. Les chaînons CH_2 d'un dérivé cyclanique peuvent, peut-être à cause de leur forte tension, jouer le même rôle que les radicaux aryle et vinyle et permettre par suite la transposition hydrobenzoïque ou semihydrobenzoïque; dans le cas de stéréoisomères, la propriété appartient spécialement aux dérivés trans. A) Déshydratation des glycols cyclaniques. a) Cyclandiols-1.2 bissecondaires: le trans-cyclohexane-diol donne lieu à la transposition avec raccourcissement du cycle et on obtient l'aldéhyde cyclopentylformique; l'isomère cis ne donne qu'accessoirement cette réaction et conduit surtout à la cyclohexanone par déshydratation vinylique. b) Méthyl-1-cyclohexane-diols: la transposition semihydrobenzoïque s'observe encore, mais elle n'est que secondaire, c'est la transposition semipinacolique qui est prépondérante. B) Isomérisation des époxydes. a) Epoxydes bissecondaires: l'époxy-cyclohexane, les époxy-1.2-cyclohexènes-3.4 et 4.5 s'isomérisent par chauffage ou par catalyse simple avec trans-

position hydrobenzoïque et formation de cyclopentyl- et cyclopentényl-formaldehydes. b) Epoxydes correspondant au méthyl-1-cyclohexane-diols: ils donnent lieu à la fois aux transpositions semihydrobenzoïque et semipinacolique. c) Déshalogénéation des haloxydrines. a) Les iodydrines du cyclohexane-diol-1.2 et de son homologue méthylé en 4 se déshalogènent avec transposition semihydrobenzoïque; les chlorhydrines trans se comportent de même, tandis que leurs isomères cis ne conduisent qu'aux cyclohexanones. b) Les haloxydrines ayant un OH tertiaire ne subissent que la transposition semipinacolique. d) Désamination des aminoalcools. a) la désamination nitreuse de l' amino-2-cyclohexanol et de l' amino-2-cycloheptanol s'accompagne de transposition semihydrobenzoïque avec raccourcissement du cycle, ce qui conduit au cyclopentyl- et au cyclohexyl-formaldehydes. b) La désamination nitreuse des aminoalcools correspondant aux méthylcyclohexandiols ne donne lieu qu'à la transposition semipinacolique. (Français.)

Y. MENAGER.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

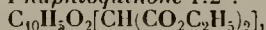
β -Oxime de l'indandione-1.3 ou Nitroso-2-indandione-1.3; WANAG G. et LODE A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 49-51). — Le produit obtenu par action de NO_2H sur l'indandione-1.3 doit plutôt être considéré comme un dérivé nitrosé-2, car il est facilement oxydé par NO_2H ou par NO_2H en nitro-2-indandione-1.3, F. 114-115°; ce dérivé nitré régénère la nitroso-2-indandione-1.3, F. 203-204°, par réduction au moyen de l'acide formique pur bouillant. Traitée par Br dans CHCl_3 , la nitrosoindandione donne la dibromo-2.2-indandione-1.3, F. 178°.

P. CARRÉ.

Les diphénylnaphtalènes; CRAWFORD H. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 608-610). — L'acide α,γ -diphénylbutyrique F. 75°, est cyclisé en oxo-1-phényl-2-tétrahydronaphtalène, F. 79-80°, lequel est transformé par $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en oxy-1-diphényl-1.2-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène, F. 98-99°, déshydraté en diphényl-1.2-dihydro-3.4-naphtalène, F. 76°-5-77°; ce dernier est déshydrogéné sur Se en diphényl-1.2-naphtalène, F. 109°-5-110°. L'acide β,γ -diphénylbutyrique a été transformé de même en oxo-1-phényl-3-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène, F. 65°, diphényl-1.3-dihydro-3.4-naphtalène, F. 136°, et diphényl-1.3-naphtalène, F. 70-71°. La cyclisation de l'acide α,β,γ -triphénylbutyrique, F. 153-154°, fournit l'oxo-1-diphényl-2.3-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène, F. 146-147° réduit par Zn amalgamé + ClH en diphényl-2.3-tétrahydronaphtalène, F. 129-129°-5, déshydrogéné en diphényl-2.3-naphtalène, F. 86-87°.

P. CARRÉ.

Dérivés alcoylés-4 de la naphtoquinone-1.2; FIESER L. F. et BRADSHAW C. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 417-423). — Le méthyl-4-amino-2- α -naphtol a été préparé en réduisant le produit de copulation du méthyl-4- α -naphtol, F. 79-81°, avec l'acide sulfanilique diazoté; il a été oxydé par Cl_2Fe en méthyl-4-naphtoquinone-1.2, F. 109° (déc.), réduite et acétylée en méthyl-4-diacétoxy-1.2-naphtalène, F. 124°-5-125°-5 chlorée en chloro-3 méthyl-4-naphtoquinone-1.2, déc. à 150-160° condensée avec l'o-phénylène diamine en méthyl-4-naphto-1.2-phénazine, F. 173°. Le benzoyl-4-méthoxy-1-naphtalène, F. 81-82°, est réduit par Zn amalgamé + ClH en benzyl-4-méthoxy-1-naphtalène, F. 83-84°, dé-méthylé par BrH en benzyl-4- α -naphtol, F. 122°-5-123°-5, lequel est oxydé en benzyl-4-naphtoquinone-1.2, suintant à 130°, F. 148° (déc.), phénazine, F. 195°-5-196°, benzyl-4-diacétoxy-1.2-naphtalène, F. 96-96°-5. La dicarbéthoxyméthyl-4-naphtoquinone-1.2 :



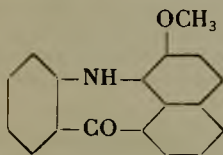
F. 105-106°, est transformée par l'anhydride acétique en acétate de l'oxy-2-naphtoquinone-1.4-dicarbonylméthide-4

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2(\text{OH})=\text{C}_6\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 93-94°; dicarbonylméthyl-4-dioxy-1.2-naphtalène, F. 132° (déc.), dérivé diacétylé, F. 95-96°, ce dernier, chauffé avec ClH concentré donne l'acide diacétoxy-1.2-naphtalène-acétique-4, F. 158-159°; dicarbéthoxyméthyl-4-naphto-1.2-phénazine, F. 164-165°, hydrolysée et déc. en méthyl-4-naphtophénazine, F. 174°. Les benzyl-4- et dicarbéthoxy-méthyl-4-naphtoquinone-1.2 ont été condensées avec le diméthyl-2.3-butadiène en $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$, F. 179-179°-5, et $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$, F. 127-128°. La réaction de l'anhydride acétique + SO_3H_2 sur les méthyl-4-, benzyl-4- et chloro-3-naphtoquinones-1.2 fournit respectivement des triacétates $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 101-102°, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6$, F. 139°-5-140°, et du chloro-3-triacétoxy-1.2.4-naphtalène, F. 172-173°; dans les mêmes conditions la chloro-4-naphtoquinone-1.2 reste inaltérée. P. CARRÉ.

Synthèse d'un tautomère de la benzyl-4-naphtoquinone-1.2 à partir de la β -naphtohydroquinone; FIESER L. F. et FIESER M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 596-603). La β -naphtohydroquinone, F. 104°, se condense avec le chlorure de benzylidène ou avec l'aldéhyde benzoïque + ClH , pour donner une substance $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_4$, déc. à 244-246°, donnant avec l'o-phénylène diamine une azine, monoacétate, F. 284°-5-285°; cette substance est scindée par SO_3H_2 concentré en oxy-2-benzylidène-4-naphtone-1, F. 180°, composé stable qui s'obtient aussi par isomérisation de la benzyl-4-naphtoquinone-1.2; phénazine, F. 195°-5-196°; transformée par l'aniline en anilino-4-naphtoquinone-1.2, F. 265-266°, et anile-4 de l'anilino-2-naphtoquinone-1.4, F. 182°-5-183°; la réduction de l'oxybenzylidènenaphtone par Zn + anhydride acétique fournit le benzyl-4-diacétoxy-1.2-naphtalène, F. 96-96°-5; la réaction de l'anhydride acétique sur l'oxybenzylidènenaphtone donne l' α -1.2-triacétoxy-benzyl-4-naphtalène, F. 139°-5-140°; l'oxybenzylidènenaphtone fixe 1 mol. d'alcool, en présence d'une trace de SO_3H_2 , pour donner une α -éthoxy-benzyl-4-naphtohydroquinone qui est oxydée à l'air en α -éthoxy-benzyl-4-naphtoquinone-1.2, F. 154°-5-155°, dérivé α -méthoxy correspondant, F. 133°-5-134°. La benzyl-2-oxo-4-naphtoquinone est acétylée en α -1.2.3.4-tétracétoxy-benzyl-2-naphtalène, F. 193°-5-194°; par réduction acétylante elle donne le triacétoxy-1.3.4-benzyl-2-naphtalène, F. 179-180°. La β -naphtohydroquinone a été condensée, comme ci-dessus, avec l'aldéhyde p-chlorobenzoïque en une substance $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}$, déc. vers 210°, cristallisant avec 2 mol d'éther, triacétate, F. 237°-5-238° scindée en oxy-2-p-chlorobenzylidène-4-naphtone-1, F. 190-190°-5, monoacétate, F. 219°-5-220°, monobenzoate, F. 229°-5-230°, phénazine, F. 243-244°, p-chlorobenzylidène-4-diacétoxy-1.2-naphtalène,

F. 134°, 5-135°; α -1.2-triacétoxy-*p*-chlorobenzyl-4-naphtalène, F. 138°, 9-139°, 2; ce dernier est réduit par Zn amalgamé + ClH en *p*-chlorobenzyl-4-diacétoxy-1.2-naphtalène, F. 134°, 5-135°; α -1.2-tripropionoxy-*p*-chlorobenzyl-4-naphtalène, F. 89-89°, 5; α -méthoxy-*p*-chlorobenzyl-4-naphtalène-1.2, F. 172°, 5-173°, phénazine, F. 202-202°, 5, α -éthoxy... correspondant, F. 144-144°, 5, phénazine, F. 203-203°, 5, α -méthoxy-*p*-chlorobenzyl-4-diacétoxy-1.2-naphtalène, F. 134-134°, 5. La condensation de la β -naphtohydroquinone avec l'aldéhyde *m*-nitrobenzoïque + ClH fournit une substance déc. $> 200^\circ$ triacétate, F. 276°, 5-277°, scindée en oxy-2-*m*-nitrobenzylidène-4-naphtone-1, F. 214-214°, 5; α -1.2-triacétoxy-*m*-nitrobenzyl-4-naphtalène, F. 139°, 5-140°, tripropionate correspondant, F. 142°, 5-143°. La condensation de la β -naphtohydroquinone avec l'aldéhyde butyrique + ClH a donné une substance, isolée à l'état de triacétate C₃₀H₂₆O₇, F. 166°, 5-167°, et dont la scission n'a pas donné de produit purifiable. La dicarbéthoxyméthyl-4-naphtoquinone-1,2 a été transformée par l'anhydride acétique + SO₄H₂ en α -1.2-triacétoxy-dicarbéthoxyméthyl-4-naphtalène, F. 140°, 5-141°, régénérant la quinone primitive par dissolution dans SO₄H₂ concentré.
P. CARRÉ.

Sur de nouveaux systèmes cycliques. III. Méthoxy-2-iminonaphtalène-1.8-phénylène-cétone; KNAPP W. (*Monatsh.*, 1937, 70, 251-258). — Pour préparer des composés voisins du phtaloyl-1.8-naphtalène, on essaye de cycliser l'acide phényl [naphtyl-1-amino]-*o*-carbonique obtenu par le bromo-1-naphtalène et l'acide anthranilique, en paillettes jaunes F. 207°, mais il se fait la benzacridone-3.4, F. 365-366° (nitrobenzène). On remplace le bromo-naphtalène par le bromo-1-méthoxy-2 d'où l'acide phényl-(méthoxy-2-naphtyl-1-amino)-*o*-carbonique, F. 208-209° (alcool) en chauffant les composants dans NO₂C₆H₅ avec Cu et CO₂K₂. On peut d'ailleurs utiliser l'amino-1-méthoxy-2-naphtalène et l'acide *o*-chlorobenzoïque. Le produit obtenu se cyclise en effet par P₂O₅ et donne un produit F. 190-192° qui paraît être la méthoxy-2-imino-naphtylène-1.8-phénylène-cétone insoluble dans les acides et alcalis aqueux, solubles dans les alcalis alcooliques (rendement 25 0/0).



H. WAHL.

Sur les acides naphtylacryliques et leurs dérivés; BANCHETTI A. (*Chimica e Industria*, 1938, 20, 363). — Préparation de l'acide méthyl- β (naphtyl-2)- β -acrylique par action entre la naphtyl- β méthylcétone, le bromacétate d'éthyle et le zinc. Il se transforme en un stéréoisomère sous l'action des U. V. Les deux acides sont réductibles en acide (naphtyl-2)- β -butyrique.

G. VIEL.

Anhydride dihydroxy-4'.4''-tétrabromo-3'.5'.3'.5''-diphényl-1.4-naphtalène-dicarbonique-2.3; WEISS R. (*Monatsh.*, 1937, 71, 6-9). — On a condensé l'anhydride maléique avec le di-(*m.m'*)-dibromo-*p*-hydroxy-phényl-2.5-benzofuran-3.4 et le produit d'addition obtenu traité par ClH alcoolique donne l'anhydride cité, F. 336° (nitro-benzène). L'ester méthylique, F. 195-196° a été obtenu par la même réaction effectuée avec le maléate d'éthyle.
H. WAHL.

Acide phényl-(méthyl-2-naphtyl-1-amino)-*o*-carbonique; KNAPP W. (*Monatsh.*, 1937, 71, 122-127). — On a condensé le bromo-1-méthyl-2-naphtalène avec l'acide anthranilique au sein du nitro-benzène en présence

de Cu et de CO₂K₂. L'acide obtenu F. 215-216° (rendement 35 0/0) est cyclisé par P₂O₅ en méthyl-2-imino-naphtylène-1.8-phénylène cétone, cristaux jaunes, F. 196-197° avec un mauvais rendement. Il se fait en même temps une combinaison. C₁₈H₁₃ON, F. 337-339°, ayant les propriétés d'une acridone. En chauffant l'acide, F. 215° précédent au-dessus de son point de fusion, on obtient la phényl-(méthyl-2-naphtyl-1)-amine, F. 121-122° (alcool + eau).
H. WAHL.

Sur les colorants azoïques des éthers aryliques des acides oxy-2-naphtoïque-3 et oxy-1-naphtoïque-2; JUSA E. et VON JANOVICH A. (*Monatsh.*, 1938, 71, 186-214). — On prépare les éthers de ces acides et de divers phénols en chauffant au sein du toluène 1 molécule de POCl₃, 2 d'acide et 2 de phénol. Il ne faut pas dépasser 120° sinon il se forme surtout des xanthonnes. Les nouveaux éthers suivants sont décrits : avec l'acide oxy-2-naphtoïque-3 et le 1.3.5-xylnol : cristaux, F. 106-107° avec le *p*-chlorophénol, F. 109-110°; chloro-phénonaphtoxanthone correspondante, F. 237° avec le trichloro-2.4.6-phénol, F. 173°, avec le *p*-nitrophénol, F. 166°; avec l'acide picrique, on obtient un composé C₂₂H₁₆O₆, F. 243-244° qui paraît être une dioxynaphtoïne, avec l' α -naphtol, l'éther F. 128-129° avec le β -naphtol F. 143-144°. En chauffant 2 molécules d'acide oxy-2-naphtoïque-3 dans l'alcool hexylique avec de l'oxychlorure de phosphore, on obtient un composé amorphe C₂₂H₁₄O₅, F. 220-221°. Dans le xylène on obtient un autre produit F. 202-203° de formule C₁₂H₁₂O₄. Avec le *p*-diphénol on obtient l'éther diphénylique F. 257-258°. Avec l'alizarine, il se fait un seul éther par combinaison d'une molécule d'acide avec une d'alizarine, F. 198-200°. Avec l'acide oxy-1-naphtoïque-2 et le xylnol-1.3.5, cristaux, F. 84°, avec le *p*-chlorophénol, F. 145°, trichlorophénol, F. 144°, *p*-nitrophénol, F. 186-187°. Ces divers éthers ont été utilisés à la préparation d'azoïques par copulation avec les diazoïques de l'acide sulanilique, l'acide naphtionique, la *p*-nitraniline, la benzidine, la dianisidine. La plupart de ces colorants n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé. Tableaux des nuances, voir original.
H. WAHL.

Synthèses dans la Série Naphtalénique. II. Homologues des acides aryl-1-hydroxy-4-naphtaline-carbonique-2; BORSCHÉ W. et LEDITSCHÉ H. (*Ann. Chem.*, 1937, 529, 108). — La préparation des acides aryl-1-hydroxy-4-naphtaline-carbonique par condensation des cétones aromatiques avec les éthers succiniques fut étendue aux acides dérivant de cétones hétérocycliques. La furyl-4-tolylcétone fournit ainsi une résine formée du mélange des 2 esters stéréoisomères de l'acide γ -furyl- γ -(méthyl-phényl-4'-)itaconique, par cyclisation on obtient donc l'acide furyl-1-méthyl-6-hydroxy-4-naphtaline-carbonique-2. I C₁₆H₁₂O₄, F. 196°; méthylester C₁₇H₁₄O₃, F. 206° et l'acide (méthyl-4-phényl)-7-hydroxy-4-coumarone-carbonique-6; II C₁₆H₁₂O₄, F. 234°; dérivé acétylé F. 238°; méthylester F. 172°; acide phényl-azo-5-tolyl-7-hydroxy-4-coumarone-carbonique-6 : C₂₂H₁₆O₄N₂, F. 199° (déc.). L'acide II est caractérisé par le fait qu'il fournit par départ de CO₂ la (méthylphényl-4'-)-7-hydroxy-4-coumarone. C₁₅H₁₂O₂, F. 110° et il est cyclisé par SO₄H₂ en méthyl-2-hydroxy-7-oxo-9-(α , β -furo-)-fluorène-5.6 : C₁₆H₁₀O₃, F. 278°. La réaction de Stobbe sur la furyl-méthoxy-phényl-4-cétone : C₁₂H₁₀O₃, F. 63° fournit seulement l'un des deux acides stéréoisomères : l'acide γ -(furyl-2)- γ -(méthoxyphényl-4'-)itaconique dont on sépare l'ester éthylique b. C₁₈H₁₈O₆, F. 146°. Cet ester est cyclisé par (CH₃CO)₂O en acide (méthoxyphényl-4'-)-7-hydroxy-4-coumarone-carbonique-6 : C₁₆H₁₂O₅; F. 256° dérivé-phénylazo : C₂₂H₁₆O₅N₂, F. 219° (déc.). La furyl-diméthoxy-phényl-3-4-cétone : C₁₃H₁₂O₄, F. 114° condensée avec l'ester succinique fournit une résine transformée par cyclisation en

acide (diméthoxyphényl-3-4)-7-hydroxy-4-coumarone-carbonique-6: $C_{17}H_{14}O_6$, F. 272°. La même condensation du benzoyl-2-thiophène avec l'ester succinique donne un ester huileux qui se résinifie lors de la cyclisation. A partir de cette résine on obtient le dérivé phénylazo-thiényl-2-hydroxy-4-naphtaline-carbonique-2: $C_{21}H_{14}O_3N_2S$, F. 237° (déc.).

M. GARRY.

Sur les esters α -naphtylcarbamiques de quelques alcools aliphatiques de poids moléculaire élevé, et leur scission par la potasse méthylique; TISCHER J. (Ber. dtsch. chem. Ges., 1939, 72, 291-297). — On a préparé les α -naphtylcarbamates de: pentadécyle, F. 84,5-85°; cétyle, F. 80-81°; heptadécyle, F. 88,5°; myricyle, F. 94,5° et di-n-hexyle, F. 50-51°. La déc. de ces carbamates par HOK dans CH_4O donne de l' α -naphtylcarbamate de méthyle, l'alcool de poids moléculaire élevé, avec de l' α -dinaphtylurée et de l' α -naphtylamine.

P. CARRÉ.

Un cas de substitution simple en position 3 d'un naphtalène disubstitué-1.2; HODGSON H. H. et ELLIOTT R. L. (J. Chem. Soc., 1938, p. 345-346). — La nitro-1- β -naphtylamine, traitée par l'acétate mercurique dans l'acide acétique bouillant donne le mercuriacétate-3 de la nitro-1- β -naphtylamine, transformé par I en iodo-3-nitro-1- β -naphtylamine, F. 174°, dérivé acétylé, F. 196°. La chloro-2-nitro-4- α -naphtylamine, a été transformée, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque, en dichloro-1.2-nitro-4-naphtalène, F. 119°.

P. CARRÉ.

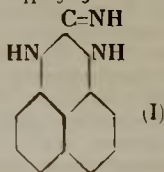
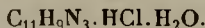
Mononitration des α - et β -naphtylamines en présence d'urée; HODGSON H. H. et DAVEY W. (J. Chem. Soc., 1939, p. 348-349). — La nitration de l' α -naphtylamine, en présence de la moitié de son poids d'urée par la quantité théorique de $NO_3H(NO_3K + SO_4H_2)$, fournit 27 0/0 de dérivé nitré-8 et 43,3 0/0 de dérivé nitré-5; la nitration de la β -naphtylamine donne 5,4 0/0 de dérivé nitré-8 et 86,7 0/0 de dérivé nitré-5. Ces rendements diminuent si l'on emploie un excès de NO_3H . La nitration de l' α -naphtylamine en milieu sulfurique, en l'absence d'urée n'avait donné jusqu'à présent que 16 à 18 0/0 de dérivé nitré.

P. CARRÉ.

Quelques guanyl- et guanidonaphtalènes, migration de groupe dans les cyanonaphtalènes; KING H. et WRIGHT E. V. (J. Chem. Soc., 1939, p. 253-257). — Le cyano-2-naphtalènesulfonate-7 de K:



chauffé avec CNK, dans CO_2 , fournit du dicyano-2.7-naphtalène, F. 268°, et, par suite d'une migration d'un groupe CN de β en α , du dicyano-1.7-naphtalène, F. 158-159°; ces dérivés dicyanés sont aussi obtenus à partir du naphtalène-disulfonate-2.7 de Na. Le dicyano-2.7-naphtalène a été transformé en dichlorhydrate de naphthylènediamidine-2.7 $C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, infusible à 290°. La réaction de la cyanamide sur le chlorhydrate de naphthylènediamine-2.7 donne la guanido-7- β -naphtylamine, nitrate, F. 251-252°, et la diguanido-2.7-naphtalène, dinitrate $C_{12}H_{11}N_5 \cdot 2NO_3H \cdot H_2O$, F. 209°. Le dicyano-2.6-naphtalène, F. 294-297°, a été transformé en naphthylène-diamidine-2.6, dichlorhydrate, infusible 300°, et la naphthylènediamine-1.5 en diguanido-1.5-naphtalène, dinitrate, infusible 300°. La réaction de la cyanamide sur le chlorhydrate de naphthylènediamine-1.3 donne l'aminopérimidine (I), chlorhydrate:



Le dicyano-1.5-naphtalène, F. 265°, n'a pu être transformé en diamidine correspondante. Le dicyano-1.7-naphtalène, traité par l'alcool + ClH dans le dioxane, conduit à l' α -naphtonitrile-amidine-7, chlorhydrate, F. 296-297°. La réaction de la cyanamide sur le dichlorhydrate du diamino-4.4'-azobenzène donne le guanido-4-amino-4'-azobenzène, nitrate, F. 257° (déc.). La réaction de l'iodhydrate de méthylisothiourée sur les dipéridyles-4.4 et 2.4, fournit respectivement, le diguanyl-1.1'-dipipéridyle-4.4', iodhydrate $C_{14}H_{22}N_4 \cdot HI \cdot H_2O$, F. 136-137°, dichlorhydrate + $2H_2O$, F. 361° (déc.), et le guanyl-1'-dipipéridyle-2.4', diiodhydrate + H_2O , F. 123°. L'action trypanocide de ces composés a été examinée (tableau p. 254); elle est la plus intense pour le dichlorhydrate de naphthylène-2.6-diamidine.

P. CARRÉ.

Sur l' α -élatérine; REICHEL L. et EISENLOHR K. H. (Ann. Chem., 1937, 531, 287). — La purification de l' α -élatérine, préparée par Merck-Darmstadt à partir d'*Ecballium élatérium* donne un produit pur, F. 234°; $[\alpha]_D^{25} = -52,9^\circ$, de formule brute $C_{23}H_{32}O_6$ ou $C_{24}H_{34}O_6$. L' α -élatérine possède 2 groupements OH alcooliques secondaires, elle est oxydée par OAg^2 en un composé dicétonique F. 222°. On a établi la présence d'un cycle lactonique par traitement à HOK 0,1n et celle d'un groupement acétylé. L' α -élatérine est un dérivé hydrogéné du naphtalène car elle fournit par distillation sur la poudre de Zu le diméthyl-1.4-naphtalène identifié par son picrate $C_{12}H_{12} + C_6H_3O_7N_3$, F. 139°. L' α -élatérine a 2 groupements méthyle en position 1,4., c'est un dérivé non saturé qui par hydrogénation avec O^2Pt fixe 6H. Traitée par l'ozone elle est coupée en CH_3COOH , CH_3COCH_3 et $HCOOH$, elle renferme donc 3 doubleliaisons correspondant aux groupements isopropylidène, éthylidène et méthylène.

M. GARRY.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques; COOK J. W., ROBINSON A.M. et ROE E. M. F. (J. Chem. Soc., 1939, p. 266-268). — La condensation du dihydro-9,10-anthracène avec l'anhydride succinique, par Cl_3Al , fournit l'acide β -dihydro-9.10-anthroylpropionique-9, F. 160-161°, semicarbazone, F. 203-204° (déc.), réduite par C_2H_5ONa en acide γ -dihydro-9.10-anthranlybutyrique-9, F. 132-133°, déshydrogéné par S en acide γ -anthranlybutyrique-9, F. 187°-5-188°-5. La condensation du diphenylméthane avec l'anhydride succinique donne l'acide β -p-benzylbenzoylpropionique, F. 125-126°.

P. CARRÉ.

Hydrocarbures aromatiques polycycliques; COOK J. W. et DE WORMS C. G. M. (J. Chem. Soc., 1939, p. 268-271). — L'isopropyl-5-benzo-1.2-anthracène, qui ne peut être obtenu à partir du céto-5-tétrahydro-5.6.7.8-benzo-1.2-anthracène et du bromure d'isopropyle-Mg, a été préparé à partir du benzo-1.2-anthroate-5 d'éthyle et de CH_3MgI . La dibenzo-1.2.5.10-anthrone-9, F. 184-185°, est oxydée par CrO_3 en acide benzo-1.2-anthraquinone-carbonique-5 F. 295-296°, ester méthylique, F. 163-165°, réduit par Cl_2Sn en acide benzo-1.2-anthroate-5, F. 286-287°, amide, F. 309-310°, nitrile, F. 190-191°, ester éthylique, F. 89-90°; ce dernier, traité par CH_3MgI , conduit à l'isopropényl-5-benzo-1.2-anthracène, F. 137-139°, picrate, F. 141-142°, composé avec le trinitrobenzène, F. 155°, hydrogéné en isopropyl-5-benzo-1.2-anthracène, F. 111-112°, picrate, F. 166°-5-167°-5, composé avec le trinitrobenzène, F. 168°-5-169°-5, oxydé en isopropyl-5-benzo-1.2-anthraquinone, F. 80-82°, Le méthyl-8-benzo-1.2-anthracène, F. 107°, forme des cristaux orthorhombiques qui ont été déterminés.

P. CARRÉ.

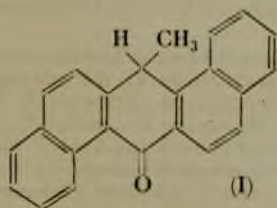
Condensation du chlorure de benzylidène avec l'o-xylène; DR BARRY BARNETT E. (J. Chem. Soc., 1939, p. 348). — La condensation du chlorure de ben-

zylidène avec l'o-xylène, par Cl_2Al , donne du *diphényl-9.10-tétraméthyl-2.3.6.7-anthracène*, F. 312°.

P. CARRÉ.

Synthèse du chloro-6-méthyl-10-benzo-1.2-anthracène et de ses dérivés; NEWMAN S. M. et ORCHIN M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 244-247). — La condensation de l'anhydride naphthalique-1.2 avec le bromure de *m*-chlorophényl-Mg donne l'*acide m-chlorobenzoyl-2-naphtoiq-1*, F. 189°, 6-190°, 2, décarboxylé en *m-chlorophényl-β-naphtylcétone*, F. 142°, -2 142°, 8 et l'*acide m-chlorobenzoyl-1-naphtoiq-2*, F. 251-254°, décarboxylé en *m-chlorophényl-α-naphtylcétone*, F. 86-87°; le premier de ces acides, condensé avec CH_3MgI donne la lactone de l'*acide (m-chloro-α-oxy-α-méthylbenzyl)-2-naphtoiq-1*, F. 113°, 8-114°, 8, réduite par $\text{HONa} + \text{Zn}$ en *acide (m-chloro-α-méthylbenzyl)-naphtoiq-1*, F. 160-160°, 6; ce dernier est cyclisé par SO_4H_2 en *chloro-6-méthyl-10-benzo-1.2-anthracène*, F. 157°, 6-158°, 2, *picrate*, F. 146°, 8-147°, 2, transformé par le cyanure cuivreux en *ciano-6...*, F. 202°, 8-204°, hydrolysé en *acide méthyl-10-benzo-1.2-anthracène-carbonique-6*, F. 328-330° (déc.), *ester méthylique*, F. 146°, 2-147°. L'oxydation chromique du chloro-6-méthyl-10-benzo-1.2-anthracène donne la *chloro-6-benzo-1.2-anthraquinone*, F. 201-202°, réduite par Cl_2Sn en *chloro-6-benzo-1.2-anthracène*. F. 160°, 6-161°, 8. P. CARRÉ.

Le méthyl-9-dibenzo-1.2.5.6-anthracène; FIESER L. F. et KILMER G. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 862-865). — L'anhydride naphthalique-1.2 est condensé avec le bromure d'*α*-naphtyle-Mg en *acide α-naphtoyl-2-naphtoiq-1*, F. 174-178°, *acétate* de l'énol, F. 179°, 5-181° (il se forme aussi un peu d'*acide α-naphtoyl-1-naphtoiq-2*, F. 197°, 5-198°, 5); la réduction de cet acide, en présence de chromite de Cu, donne la lactone de l'*acide (α-naphtylloxyméthyl)-2-naphtoiq-1*, F. 170°, 5-171°, et un peu d'*acide (α-naphtylméthyl)-2-naphtoiq-1*, F. 193-194°. La réaction de CH_3MgCl sur l'*acide α-naphtoyl-2-naphtoiq-1* fournit la lactone de l'*acide α-(α-oxy-α-naphtyléthyl)-naphtoiq-1*, F. 194°, 5-



195°, réduite par Zn amalgamé + ClH en *acide α-(α-naphtyléthyl-1)-naphtoiq-1*, F. 221-222°, cyclisé par SO_4H_2 concentré ou par anhydride acétique + Cl_2Zn en *méthyl-9-dibenzo-1.2.5.6-anthracène-10* (I), F. 204-205°, *acétate*, F. 192-192°, 5, réduite par $\text{HONa} + \text{Zn}$ en *méthyl-9-dihydro-9.10-dibenzo-1.2.5.6-anthranol-10*, F. 226-227°; ce dernier est facilement déshydraté par une petite quantité de ClH dans l'alcool en *méthyl-9-dibenzo-1.2.5.6-anthracène*, F. 192-194°, 5, *picrate*, F. 186-186°, 5, composé avec le trinitrobenzène, F. 178°, 5-179°.

P. CARRÉ.

L'acide benzanthracyl-1.2-acétique-10; DANSI A. et FERRI C. (*Ricerca*, 1939, **10**, 178). — Par action du monochloracétate d'éthyle sur le benzanthracyl-1.2 à 210°C, en présence de poudre de Cu, on sépare, après saponification, un acide benzanthracyl-1.2-acétique fondant à 273°. Par décarboxylation de cet acide, on obtient le méthyl-10-benzanthracène-1.2, ce qui montre que la substitution a lieu en position 10. Le sel de sodium de cet acide est soluble dans l'eau à 0,3 0/0.

G. LAPLACE.

Méso-trichloracétyl-1.2-benzanthracène; DANSI

A. (*Ricerca*, 1938, **9**, 470). — Le traitement même prolongé et à l'ébullition du méso-acétyldérivé du benzanthracyl-1.2, c'est-à-dire de l'acétyl-benzanthracène-1.2 par l'hypochlorite de sodium, ne donne naissance qu'à une très faible quantité d'acide benzanthracyl-1.2-méso-carboxylique correspondant. La réaction s'arrête en grande partie au premier stade: il se forme le méso-trichloracétyl-benzanthracène-1.2. La marche des réactions de substitution dans la série du benzanthracyl-1.2 déjà étudié laisse supposer que c'est le dérivé acétylé en 10 qui se forme dans la réaction de Friedel et Crafts, de préférence au dérivé en 9. G. LAPLACE.

Sur la formation du rouge d'alizarine; FIERZ-DAVID H. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 432). — L'auteur s'élève contre la conclusion de Haller (*ibid.*, 1938, **21**, 302) qui veut que les deux composants du rouge d'alizarine (alizarinate d'Al et alizarinate de Ca) s'unissent à la faveur du vaporisation pour former le complexe. Le processus même de fabrication du colorant s'y oppose. Les ions Al et Ca sont fixés sur les fibres par la formation des savons; l'alizarinate d'Al et l'alizarinate de Ca se forment pendant la teinture mais en proportions variables et non stœchiométriques et le complexe ne peut se former au vaporisation qu'en présence d'un excès de ses deux constituants. Les acides gras ne jouent qu'un simple rôle d'adjuvant, se séparent intégralement à la fin et n'ont rien à voir dans la constitution du produit, qui ne représente le terme final que parce qu'il est insoluble, énergétiquement pauvre et de structure symétrique.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

Fluorénones et acides diphényles, scission des chloro-2-, oxy-2-, amino-2- et sulfo-2-fluorénones par la potasse dans l'oxyde de phényle; HUNTRESS E. H. et SEIKEL M. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 816-822). — La fluorénone et ses dérivés *o*-substitués sont ouverts par HOH , dans l'oxyde de phényle, à 160-180°, en acides biphenyl-*o*-carboniques correspondants. La *chloro-2-fluorénone*, F. 120°, 5-125°, donne l'*acide chloro-4'-biphényl-*o*-carbonique*, F. 165°, 5-166°, et peut être un peu d'*acide chloro-4-biphényl-*o*-carbonique*, F. 157-158°; ces deux acides ont été reproduits par synthèse. L'*oxy-2-fluorénone* F. 206°, 5, donne principalement l'*acide oxy-4-biphényl-*o*-carbonique* (scission à l'opposé de celle observée sur la *chloro-2-fluorénone*), F. 202-202°, 5. Les produits formés par scission de l' amino-2-fluorénone n'ont pu être purifiés, mais après diazotation du produit brut, et déc. du diazoïque, on a isolé de l'*acide oxy-4'-biphényl-*o*-carbonique*, F. 205-206°. Par action ménagée de HOK sur la sulfo-2-fluorénone on obtient les acides *sulfo-4- et 4'-biphényl-*o*-carboniques*, et si l'action de HOK est prolongée durant 5 heures on obtient en outre une petite quantité d'*acide oxy-4'-biphényl-*o*-carbonique*, ce qui montre que l'ouverture de la chaîne cétonique se produit plus facilement que le remplacement du groupe sulfo.

P. CARRÉ.

Sur l'action oxydante du bioxyde de sélénium. Oxydation de l'acénaphthène; MONTI L. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 608-612). — Dans l'oxydation de l'acénaphthène par le bioxyde de sélénium, il se forme de l'acénaphtylène et du glycol-acénaphthénique sous ses 2 formes isomères *cis* et *trans*.

M. MARQUIS.

Oxydation des groupes méthyne et méthylène par l'ozone; DURLAND J. R. et ADKINS A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 429-433). — L'ozone oxyde, à 0°, les groupes >CH et >CH_2 , respectivement en alcools tertiaires et en cétones; il arrive qu'un groupe CH_2 soit oxydé de préférence à une double liaison, et que l'on obtienne une cétone non saturée avec un bon rende-

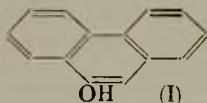
ment. Le cyclohexane a donné de la cyclohexanone, de l'acide formique et de l'acide adipique, la décaline *cis* a donné de la *cis*- α -décalone et du *cis*-décahydronaphtol-9; la décaline *trans* fournit de la *trans*- α -décalone, du *trans* décahydronaphtol-9 et de l'acide *trans*-cyclohexanediacétique-1.2; une ozonolyse plus avancée du *cis*-décahydronaphtol-9 donne de l'acide formique et d'autres acides, de la Δ -9.10-octaline, et une trace de décahydronaphtadiol-9.10, F. 86-89°. Le dodécahydrophénanthrène donne de la dodécahydrophénanthrone, F. 150-155°, dont la *dinitro-2-4-phénylhydrazone* existe sous 2 formes F. 82-84° et 112-115°. Le tétradécahydrophénanthrène fournit des *tétradécahydrophénanthrols* C₁₄H₂₄O, A, F. 130-132°, B, F. 147-150°, et C, F. 114-116°, et un *tétradécahydrophénanthradiol* C₁₄H₂₄O₂, F. 190-198°.

P. CARRÉ.

L'acide fluorhydrique comme agent de condensation; CALCOTT W. S., TINKER J. M. et WEINMAYR V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 949-951). — Certaines condensations *péri*, qui ne peuvent être effectuées dans SO₄H₂, ont été réalisées dans FH anhydre; celles qui peuvent être faites dans SO₄H₂, se produisent également dans FH anhydre. On a ainsi préparé: le pérylène par condensation du phénanthrène ou du triméthylène-1.10-oxy-9-phénanthrène avec l'acroléine; le benzo-4.5-pyrène, par condensation du dihydro-9.10-anthracène avec l'acroléine; la périnaphtindone, F. 151°, par condensation de l'acroléine avec l' α ou avec le β -naphtol; la condensation de l'acénaphtène avec l'acroléine n'a pas donné de produit isolable.

P. CARRÉ.

La synthèse des phénanthrènes; SCHÖNBERG A. et WARREN F. L. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 199). — Divers auteurs ont réalisé la préparation de (I) à partir de l'acide diphényl-2-acétique mais la synthèse de son ester nécessitait plusieurs phases. Cette préparation peut être simplifiée comme suit: le chlorure de l'acide *o*-phényl-benzoïque, traité par le diazométhane, fournit l'*o*-phényl- ω -diazocétophénone, cristaux jaunes F. 106°, rendement 80 0/0. Cette cétone est ensuite transformée en acide diphényl-2-acétique, cristaux in-

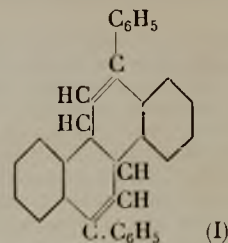


colores F. 116°, rendement 50 0/0. Cette méthode est particulièrement avantageuse puisque l'acide *o*-phényl-benzoïque est aisément obtenu à partir de la fluorénone dont la conversion en phénanthrènes et en phénanthraquinone est ainsi permise.

L. SAUVE.

Réarrangements des tétraaryldiallènes, synthèse du diphényl-2.8-chrysène; MARVEL C. S. et PEPPEL W. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 895-897). — La réaction de C₆H₅MgBr sur le *trans*-dicéto-2.8-hexahydro-1.2.6b. 7.8.12 *b*-chrysène fournit un diol (non purifié), qui est déshydraté en *diphényl-2.8-dihy-*

dro-6b. 12 b-chrysène (I), F. 265-266°, lequel est déshy-



drogéné par Se, à 275-300° en *diphényl-2.8-chrysène*, C₃₀H₂₀, F. 285°. Les spectres d'absorption ultra-violet de ces deux hydrocarbures sont différents des spectres d'absorption des produits de réarrangement du tétra-phényl-1.1.6.6-di-*l*-butyl-3.4-hexatétraène-1.2.4.5, ce qui montre qu'il ne se forme pas de dérivé du chrysène dans les réarrangements de ce tétraaryldiallène.

P. CARRÉ.

Sur quelques dérivés du benzo-3.4-pyrène; WINDAUS A. et RENNIAK S. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **249**, 256-266). — Les dérivés tribromés F. 298-298°5, mononitré, F. 251°, monoaminé F. 251° (préparé par réduction du précédent au moyen de la phénylhydrazine), dinitré F. 286°5, du benzo-pyrène, l'acide benzo-pyrènemonosulfonique obtenu par action de SO₃H₂ et d'anhydride acétique, solubles dans l'eau n'ont pas d'action cancérigène. Le benzopyrène traité par Cl₃Al et l'anhydride acétique donne l'*acétylbenzopyrène*, F. 186°-186°5, qui, oxydé, se transforme en acide benzopyrène monocarboxylique. La position des substitutions n'a pas encore été fixée.

G. VIEL.

Sur les trihalogénures de pérylène; BRASS K. et CLAR E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 604-607). — Réponse à Zinke A. et Pongratz A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1937, **70**, 214). — Les auteurs confirment que le produit primaire de bromuration du pérylène en solution dans C₆H₆ est bien un tribromure.

P. CARRÉ.

Sur les phénomènes d'halochromie du pérylène, de ses quinones et de quelques dérivés substitués; PESTEMER M., SCHMIDT A. J. K., SCHMIDT-WILIGUT L. et MANGHEN F. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 432-437). — On étudie l'absorption dans le visible et l'ultra-violet du pérylène, du tétra-benzoyloxy-3.4.9.10-pérylène, dibenzoyl-3.9-dioxy-1.12-pérylène, dibenzoyl-3.9-pérylène, diphenyldivinyl-3.9-pérylène. Pérylène quinone-3.9. Pérylène quinone-1.12. Dibenzoyl-3.9-pérylène-quinone-1.12. Dioxy-2.11-pérylène-quinone-3.10 et du dibenzoyloxy-2.11-pérylène-quinone-3.10. A la fois dans des solvants inertes et dans SO₄H₂ 100 0/0. On observe que les dérivés benzyles ont un spectre tout différent de celui des quinones pour les solutions dans les solvants inertes. Au contraire dans SO₄H₂ le pérylène et ses dérivés benzoylés ont un spectre semblable à celui de la quinone-3.10 et on en déduit que les phénomènes d'halochromie sont le résultat d'une action de SO₄H₂ sur les positions 3.10.

H. WAHL.

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Réactions des aldéhydes et des cétones cycliques α . β -non saturées, *d*-cryptone et *trans*-*d*-cryptol; MACBETH A. K. et WINZOR F. L. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 264-266). — La *d*-cryptone été réduite par l'isopropylate d'Al en *d*-cryptol, $\alpha_n = +66^\circ$, *p*-nitrobenzoate, F. 84°, α -naphtyluréthane, F. 118°5. Le *d*-cryptol est l'épimère *trans*, car son hydrogénation catalytique donne le *trans*-dihydrocryptol, α -naphtyluréthane, F. 158°. L'oxydation chromique du *d*-cryptol régénère

la *d*-cryptone, semicarbazone, F. 187-188°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 187-188°.

P. CARRÉ.

Antispasmodiques; BLICKE F. F. et ZIENTY F. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 771-773). — On a préparé les amines secondaires et tertiaires suivantes, dont 9 tertiaires sont des antispasmodiques forts. Amines secondaires: Méthylhexylamine, Eb₁₃₃: 140-142°, chlorhydrate, F. 178-179°; méthyl-(éthyl-2-butyl)...

Eb_{2,2}: 128-129°, chlorhydrate, F. 201-202°; méthyl-
 (éthyl-2-hexyl)..., Eb₁₅: 73-75°, chlorhydrate, F. 185-
 186°; méthyl-octyl..., Eb₁₄: 78-79°, chlorhydrate,
 F. 180-181°; méthyl-2-octyl..., Eb₁₄: 70-71°; éthyl-β-
 cyclopentyléthyl..., Eb₁₃: 73-74°, chlorhydrate, F. 197-
 198°; propyl-β-cyclopentyléthyl..., Eb₅: 72-74°, chlor-
 hydrate, F. 251-253°; amyl-β-cyclopentyléthyl...,
 Eb₄: 98-100° chlorhydrate, F. 284-285°; butyl-β-cy-
 clopentyléthyl..., Eb₁₃: 106-107°, chlorhydrate, F. 278-
 279°; dicyclohexyl..., chlorhydrate, F. 326-327°; β-cy-
 clohexyléthyl-γ-cyclohexylpropyl..., Eb₆: 150-156°
 chlorhydrate, F. 322-323°; méthyl-méthyl-2-cyclohexyl-
 méthyl..., Eb₇: 57-61°, chlorhydrate, F. 230-231°;
 méthyl-méthyl-3-cyclohexylméthyl..., Eb₆: 53-60°;
 chlorhydrate, F. 182-184°; méthyl-β-méthyl-3-cy-
 clohexyléthyl..., Eb₉: 74-75°, chlorhydrate, F. 162-163°;
 méthyl-β-méthyl-4-cyclohexyléthyl..., Eb₉: 81-82°
 chlorhydrate, F. 162-163°; N-β-cyclohexyléthyléthylène-
 diamine, Eb₈: 115-120°, chlorhydrate, F. 305° (déc.); N,N'-
 di-β-cyclohexyléthyléthylène-diamine, Eb₈: 195-200°
 chlorhydrate, F. 319-320°; toutes ces amines sont inac-
 tives ou ne possèdent qu'une faible action physiolo-
 gique. Amines tertiaires: Méthyl-di-hexyl... Eb₁₀: 121-
 122° chlorhydrate, F. 144-145°; méthyl-di-(éthyl-2-bu-
 tyl)... Eb₁₃: 100-101°, chlorhydrate, F. 154-155°; mé-
 thyl-di-(éthyl-2-hexyl)... Eb₆: 113-114°, chloroaurate,
 F. 103-104°; méthyl-dioctyl..., Eb₅: 136-138°, chlorhy-
 drate, F. 149-150°; méthyl-di-β-oxyéthyl..., Eb₁₈: 141-142°;
 méthyl-di-β-chloréthyl..., chlorhydrate, F. 113-114°;
 éthyl-di-β-cyclopentyléthyl..., Eb₄: 110-145°, chlorhydrate,
 F. 115-116°; propyl-di-β-cyclopentyléthyl..., Eb₇: 147-
 150°; chlorhydrate F. 145-146°; butyl-di-β-cyclopentyl-
 éthyl..., Eb₆: 153-158°, chlorhydrate, F. 133-134°;
 amyl-di-β-cyclopentyléthyl..., Eb₅: 163-168°, active;
 N-butylmorpholine, Eb₁₀: 67-68°; chlorhydrate, F. 213-
 214°; N-cyclohexylmorpholine, Eb₁₂: 111-112°, chlorhy-
 drate, F. 254-255°; N-β-cyclohexyléthylmorpholine,
 Eb₁₂: 132-134°, chlorhydrate, F. 260-261°; méthyl-di-β-
 N-morphyléthyl..., Eb₉: 161-164°; trichlorhydrate,
 F. 277-278°; N,N'-di-β-cyclohexyléthylpipérazine, di-
 chlorhydrate, F. 325-326°; méthylcyclohexylméthyl-α-
 furfuryl..., Eb₅: 103-105°; chlorhydrate, F. 107-108°;
 méthyl-β-cyclohexyléthyl-α-furfuryl..., Eb₅: 121-
 123° chlorhydrate, F. 163-164°; méthyl-di-méthyl-2-
 cyclohexylméthyl..., chlorhydrate, F. 188-189°; méthyl-
 di-méthyl-3-cyclohexylméthyl..., Eb₇: 135-140°, chlorhy-
 drate, F. 205-206°; méthyl-di-β-méthyl-3-cyclohexyl-
 éthyl..., Eb₇: 158-161°, chlorhydrate, F. 228-229°, actif;
 méthyl-di-β-méthyl-4-cyclohexyléthyl..., Eb₉: 166-170°
 chlorhydrate, F. 241-242°, actif; éthyl-di-β-phényl-
 éthyl..., Eb₇: 176-178°, chlorhydrate, F. 136-137°, actif;
 propyl-di-β-phényléthyl..., Eb₆: 170-172°, chlorhydrate,
 F. 158-159°, actif; butyl-di-β-phényléthyl..., Eb₉: 194-
 195°, chlorhydrate, F. 140-141°; éthyl-β-cyclohexyléthyl-
 cyclohexylméthyl..., Eb₅: 146-149°, chlorhydrate,
 F. 116-117°, actif; éthyl-β-cyclohexyléthyl-β'-phényl-
 éthyl..., Eb₇: 163-168°, chlorhydrate, F. 117-118°, actif;
 butyl-β-cyclohexyléthyl-β'-phényléthyl..., Eb₆: 180-182°
 chlorhydrate, F. 128-129°; N,N'-diméthyl-N,N'-di-β-
 cyclohexyléthyléthylène-diamine, Eb₉: 180-182°; chlor-
 hydrate, F. 276-277° actif; N,N'-diméthyl-N,N'-di-β-
 cyclohexyléthyltriméthylène-diamine, Eb₅: 100-195°
 chlorhydrate, F. 294-295°, actif. P. CARRÉ.

Antispasmodiques; BLICKE F. F. et ZIENTY F. B.
 (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 774-776). — On a pré-
 paré un certain nombre d'amines tertiaires du type
 CH₃N(R)R', dont 10 sont des antispasmodiques forts;
 avec: R=R'=benzyle, Eb₁₂: 161-162°, chlorhydrate,
 F. 200-201°; R=R'=cinnamyle, Eb₅: 180-185°, chlorhy-
 drate, F. 148-149°; R=benzyle, R'=cinnamyle, Eb₁₀: 175-
 180°, chlorhydrate, F. 141-142°; R=cinnamyle, R'
 =γ-phénoxypropyle, Eb₄: 195-198°, chlorhydrate, F. 130-
 131°; R=cinnamyle, R'=cyclohexylméthyle, Eb₉: 166-169°,

chlorhydrate, F. 185-186°; R=cinnamyle, R'=β-cy-
 clohexyléthyle Eb₉: 175-180°, chlorhydrate, F. 211-212°
 actif; R=cinnamyle, R'=β-cyclopentyléthyle, Eb₈: 164-
 167°, chlorhydrate, F. 183-184°; R=cyclohexyle, R'
 =β-cyclohexyléthyle, Eb₆: 133-137°, chlorhydrate, F. 201-
 202°; R=cyclohexyle, R'=δ-cyclohexylbutyle, Eb₄: 151-
 155°, chlorhydrate, F. 184-185°, actif; R=cyclohexylmé-
 thyle, R'=β-cyclohexyléthyle, Eb₆: 144-146°, chlorhy-
 drate, F. 250-251°; R=cyclohexylméthyle, R'=γ-cy-
 clohexylpropyle, Eb₆: 140-145°, chlorhydrate, F. 199-200°
 actif; R=cyclohexylméthyle, R'=δ-cyclohexylbutyle,
 Eb₆: 151-157°, chlorhydrate, F. 179-180°; R=hexyle,
 R'=β-cyclohexyléthyle, Eb₅: 113-117°, chlorhydrate,
 F. 203-204°; R=octyle, R'=β-cyclohexyléthyle, Eb₅: 139-
 141°, chlorhydrate, F. 170-171°, actif; R=benzyle,
 R'=β-cyclohexyléthyle, Eb₄: 140-142°, chlorhydrate,
 F. 242-243°; R=β-cyclohexyléthyle, R'=β-phényléthyle,
 Eb₄: 150-152°, chlorhydrate, F. 205-206°, actif; R=β-cy-
 clohexyléthyle, R'=γ-phénoxypropyle, Eb₅: 168-171°
 chlorhydrate, F. 142-143°; R=β-cyclohexyléthyle,
 R'=β-cyclopentyléthyle, Eb₆: 137-139°, chlorhydrate,
 F. 251-252°; R=β-cyclohexyléthyle, R'=méthyl-2-cy-
 clohexylméthyle, Eb₅: 137-139°, chlorhydrate, F. 230-231°;
 R=β-cyclohexyléthyle, R'=γ'-cyclohexylpropyle, Eb₆:
 153-156°, chlorhydrate, F. 228-229°, actif; R=β-cy-
 clohexyléthyle, R'=δ-cyclohexylbutyle, Eb₄: 160-165°, chlor-
 hydrate, F. 191-192°, actif; R=β-cyclohexyléthyle,
 R'=(méthyl-6-heptényle)-2, Eb₅: 140-145°; R=β-oxi-
 éthyle, R'=(β'.β'-cyclohexyléthoxy)-éthyle, Eb₅: 142-
 143°; R=R'=γ-phénylpropyle, Eb₆: 182-184°, active,
 chloroaurate, F. 127-128°; R=R'=δ-phénylbutyle,
 Eb₆: 193-195°, active, chloroaurate, F. 113-114°; R=R'
 =o-cyclohexanonyl-méthyle, F. 170-172°, chlorhydrate,
 F. 195-197°. P. CARRÉ.

Esters méthyliques et éthyliques des acides hexahydroisophtaliques stéréoisomères; SKITA A.

et RÖSSLER R. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1939, 72, 265-
 272). — L'hydrogénation de l'isophtalate de méthyle en
 présence de Pt sur SO₂Ba, fournit, avec un catalyseur
 neuf, 25 0/0 d'acide hexahydroisophtalique trans, F.
 150,5°, ester diméthylque, Eb₂₀=139°, ester diéthylique,
 Eb₁₅=141,5°, et 75 0/0 d'acide cis, F. 167,5°, ester di-
 méthylque, Eb₂₀=148°, ester diéthylique, Eb₁₅=151°;
 la proportion d'isomère trans augmente jusqu'à 40 0/0
 lorsqu'on emploie un catalyseur usagé ayant déjà servi
 pour 5 ou 6 hydrogénations d'ester isophtalique. Lors-
 qu'on chauffe l'acide cis-hexahydroisophtalique à 170-180°
 il se transforme partiellement dans son isomère trans,
 et donne un mélange en équilibre contenant 30 0/0 de
 trans et 70 0/0 de cis. Les acides cis et trans sont séparés
 en profitant de ce que le sel de Ca de l'isomère cis est
 à peu près insoluble dans l'ammoniaque à 25 0/0, tandis
 que le sel de Ca de l'isomère trans J est soluble. On a
 aussi déterminé les chaleurs de combustion des esters
 diméthylque et diéthylique de ces acides cis et trans.

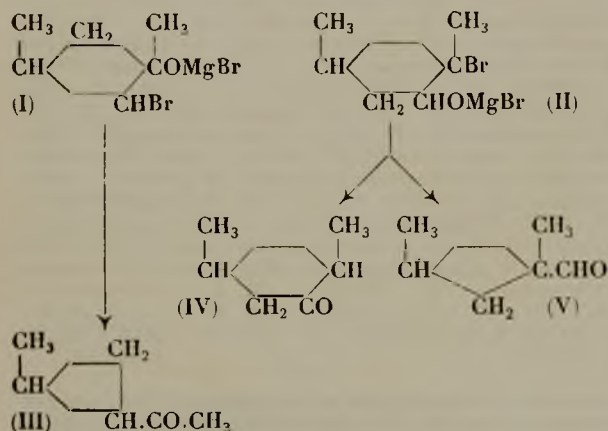
P. CARRÉ.

Sur le diamino-1.3-cyclohexane; SKITA A. et RÖSSLER R. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1939, 72, 461-468).

— Les hexahydroisophtalates de méthyle, cis, Eb₂₀: 148°
 et trans, Eb₂₀: 139°, ont été transformés en dihydra-
 zides correspondants, cis, F. 265° (déc.), et trans,
 F. 130°, dérivés isopropylidéniques, F. 239° et 211°; ces
 dihydrazides traités par NO₂H, puis par l'alcool absolu,
 donnent la même hexahydrophénylène diuréthane-1.3,
 F. 149,5°, et une petite quantité d'une substance
 (C₆H₁₁ON₂)₂, F. 190°. L'hydrolyse de cette diuréthane
 fournit le diamino-1.3-cyclohexane, huile, Eb₇₆₀: 198°;
 picrate, F. 265°, lequel a aussi été préparé par hydro-
 génation de la m-nitraniline, en présence de SO₂Ba
 platiné. P. CARRÉ.

Action de l'éthérate du bromure de magnésium sur le diméthyl-1.4-époxy-1.2-cyclohexane;

TCHOUBAR B. (*C. R.*, 1939, **208**, 355-357). — L'étude analogue faite sur le méthyl-1-époxy-1,2-cyclohexane (*Ibid.*, 1938, **207**, 918) faisait prévoir que l'action de l'éthérate de Br_2Mg à froid sur le diméthyl-1,4-époxy-1,2-cyclohexane fournirait les deux *trans*-bromhydrines isomères (I) et (II). C'est ce que l'expérience a confirmé. La première, dont OH est tertiaire, est stable et a pu être isolée: Eb₁₇: 109-111°, dinitrobenzoate F. 134-135°; sa déshalogénéation magnésienne à chaud a donné par transposition semipinacolique, avec migration de CH_2 et raccourcissement du cycle, le méthyl-3-acétyl-1-cyclopentane (III). La seconde bromhydrine, dont OH est secondaire, n'a pu être isolée; sa déshalogénéation magnésienne à chaud a fourni un mélange de diméthyl-1,4-cyclohexanone-2 (IV), par simple migration de H sans transposition, et de diméthyl-1,3-cyclopentylformaldéhyde (V) (amide de l'acide correspondant F. 88°),



par transposition semihydrobenzoinique avec migration de CH_2 et raccourcissement du cycle. Y. MENAGER.

Oxydations catalytiques, oxydation dans la série des cycloparaffines; MILAS N. A. et WALSH W. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 633-635). — L'oxydation catalytique par O, en présence de V_2O_5 , du cyclohexane, du cyclohexène, du cyclohexanol, de la cyclohexanone, du cyclopentane, du cyclopentadiène, de la cyclopentanone et de l'acide adipique fournit principalement de l'acide adipique. P. CARRÉ.

Réactions des paraffines avec les hydrocarbures hexahydro-aromatiques en présence de chlorure d'aluminium; PINES H., GROSSE A. V. et IPATIEFF V. N. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 640-643). — La réaction d'hydrocarbures paraffiniques ramifiés, comme le triméthyl-2,2,3-pentane, le triméthyl-2,2,4-pentane, et le diméthyl-3,4-hexane, avec le cyclohexane ou avec le méthylcyclohexane, en présence de Cl_3Al , donne naissance dans chaque cas à de l'isobutane; les hydrocarbures alcoylés produits sont formés de polyméthylcyclohexanes, de méthyléthylcyclohexanes et de composés bicycliques. Le triméthyl-2,2,3-butane et le *n*-octane ne réagissent pas avec le cyclohexane dans les mêmes conditions.

P. CARRÉ.

Transformation de la molécule lors de réactions chimiques; HÜCKEL W., NERDEL F. (*Ann. Chem.*, 1937, **528**, 57). — L'étude de la transposition de la bornylamine et de l'isobornylamine par NO_2H montre qu'elle ne peut fournir aucune contribution à l'étude de la transposition de Walden. La bornylamine purifiée par son chlorhydrate est transposée en solution acétique par NO_2Na en camphène (caractérisé par son oxydation en camphénolone: oximé F. 105°) en hydrate de cam-

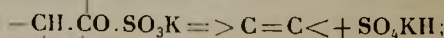
phène et en un *d*- α -Terpinéol I $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$; F. 39°, alcool monocyclique non saturé qui donne avec le chlorure de *p*-nitrobenzoyle un *p*-nitrobenzoate II $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, F. 139°. Cet ester II fournit un dérivé dibromé $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NBr}_2$, F. 122°. Il est hydrogéné (PtO_2) en *p*-aminobenzoate saturé, puis saponifié en alcool correspondant III, dont on fait le *p*-nitrobenzoate $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, F. 97°. Par oxydation de III on obtient l'acide- β -méthyl-adipique et la *p*-méthylcyclohexanone; III est donc un alcool tertiaire où un groupement isopropyl et un groupement méthyl sont en position para. En vue de fixer la position de la double liaison et celle du groupement OH, I fut oxydé (acide chromique). Le produit d'oxydation fut transformé en semicarbazone $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 203° puis en lactone. Celle-ci est oxydée de nouveau (MnO_4K) en acides terpényliques, térébique, oxalique et en acide $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7$, F. 115°. L'oxydation de I avec MnO_4K donne le trioxyterpène-1,2,8. Lors de la formation du *p*-nitrobenzoate II, on trouve deux autres *p*-nitrobenzoates F. 129° et F. 108°: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, provenant d'alcools tertiaires isomères. L'action de NO_2H sur la bornylamine fournit encore le *nitro*-iso-camphane $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$; $[\alpha]_D^{20} = +32,2$, F. 198°, réduit en aminoisocamphane dont le dérivé benzoylé $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{ON}$; F. 146 est identique au dérivé benzoylé du *d*-aminoisocamphane obtenu à partir du *d*-camphène. La même action de NO_2H sur l'isobornylamine donne seulement le camphène et l'hydrate de camphène.

M. GARRY.

Les produits d'oxydation acide des esters lupé-nyliques, l'addition de l'acide chlorhydrique au lupéol; DUERDEN A., HEILBRON I. M., Mc MEERING W. et SPRING F. S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 322-324). — L'ozonolyse de l'acétate ou du benzoate de lupényle conduit à une oxyacide A, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$, F. 262-264°, cristallisant avec 1 mol. d'alcool, acétate, F. 272°, ester méthylique de l'acétate, $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_4$, F. 232-234°. L'oxydation chromique de l'acétate ou du benzoate de lupényle conduit à une oxyacide B, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (ou $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$), F. 278-280°, acétate, F. 296°, ester méthylique de l'acétate, F. 268-272°, anhydride de l'acétate, F. 195-197° en se solidifiant, puis F. 277-284°. Le lupéol forme avec ClH une chlorhydrate, F. 195-196°, qui, traité par l'acétate d'Ag donne l'acétate de lupényle F. 212-213°; ce chlorhydrate, chauffé avec la diméthylaniline pour éliminer ClH , puis, traité par l'anhydride acétique, donne l'acétate d'isolupényle, F. 269-270°.

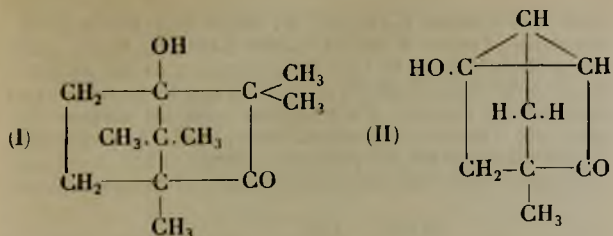
P. CARRÉ.

Déshydratation des oxydérivés par pyrolyse des sels de potassium de leurs esters sulfuriques acides; NATELSON S. et GOTTFRIED S. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 971-972). — La pyrolyse des sels de K d'esters sulfuriques acides donne les composés éthyléniques selon :



celle-ci doit être effectuée sur un produit bien sec, car en présence d'eau il y a hydrolyse et régénération de l'alcool. On a ainsi préparé le cholestérolène, F. 79°, avec le sulfate de K et de cholestéryle $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OSO}_3\text{K}$, F. 212° (déc.), et le camphène avec le sulfate de K et de bornyle $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OSO}_3\text{K}$, F. 220° (déc.). P. CARRÉ.

Sur la dégradation du diméthylcamphre dans l'organisme animal, contribution à l'étude de l'oxydation biologique des groupes méthylés dans les terpènes; REINARTZ F. et MEESSEN K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1-7). — Le produit principal de la dégradation du diméthyl-3-camphre dans l'organisme animal (chez un chien vigoureux) est l'oxy-4-diméthylcamphre (I), F. 178°, 4-180°, 4. De tous les groupes méthylés, c'est le groupe méthyle en 3 qui est le plus facilement attaqué; on trouve aussi en effet, de



l'acide méthyl-3-camphre-carbonique-3, F. 98-100°, 5 en se décomposant en méthyl-3 camphre, ester méthylique, F. 87°, et une faible quantité d'acide et d'anhydride camphorique. Le composé $C_8H_{10}O_2$, F. 137-138°, 5, antérieurement obtenu par dégradation du camphre (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1935, **68**, 1935), répond probablement à la constitution (II); il a aussi été obtenu par oxydation chromique du camphérol, et il forme une monosemicarbazoue.

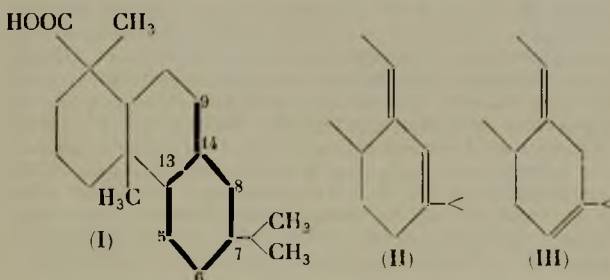
P. CARRÉ.

Sur l'oxyde de méthyl-1-santène et le méthyl-santène-glycol; KOMPPA G. et NYMAN G. A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 16-18). — Le méthylsantène est transformé par l'acide perbenzoïque en un oxyde $C_{10}H_{16}O$, Eb.: 179-181°, Eb._{7,5}: 57°-58°, hydraté par SO_4H_2 à 10 0/0 en méthylsantène-glycol $C_{10}H_{18}O_2$, F. 197-198°. Par distillation de l'oxyde de méthylsantène avec le gel de silice, ou du méthylxanthène-glycol avec SO_4KH , on obtient une substance, Eb.: 215-216°, semicarbazone $C_{11}H_{19}ON_3$, F. 179-180°, de constitution encore indéterminée, et dont les propriétés ressemblent à celles de la camphénilone. L'oxydation du méthylsantène-glycol par $BrONa$ a donné une substance F. 78°, qui est peut-être du toïvonène. Nitrosochlorure de mé-santylène, F. 111-112°.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des diterpènes. XXXIV. Sur la formation et la dégradation de l'acide tétraoxyabiétinique; RUZICKA L. et STERNBACH L. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 565-583). — Lévy (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1909, **42**, 4305) a obtenu par oxydation manganique alcaline de l'abiétinate de Na extrait de la colophane un acide tétraoxyabiétinique F. 248-250°. Ruzicka et Meyer (*Ibid.*, 1923, **6**, 1097), en répétant l'opération sur l'acide abiétinique préparé par cuisson de la colophane avec l'acide acétique, ont obtenu, non le tétraoxyacide, mais l'acide dioxyabiétinique F. 153-154°. Enfin Lévy (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1926, **59**, 1302), par oxydation de colophane américaine, a obtenu, à côté du premier tétraoxyacide, un second acide tétraoxyabiétinique F. 208°. La question vient d'être reprise et éclaircie par les auteurs. Le produit d'oxydation ménagée de l'acide abiétinique par MnO_4K a été traité par Cl_2Ba , puis les sels de Ba, mis en suspension dans l'eau, ont été décomposés par CO_2 . Une extraction à l'éther a permis de séparer d'abord l'acide dioxyabiétinique $C_{20}H_{32}O_4$, cristaux incolores en forme de pyramides quadrangulaires, F. 153-154°, $[\alpha]_D^{20} = -29,7$ ($c = 4,04$ dans l'alcool à 95 0/0). On a ensuite décomposé le résidu insoluble des sels de Ba par ClH ou SO_4H_2 à froid et on est arrivé à deux produits cristallisés différents. Le traitement par ClH a fourni de l'acide chlorotrioxyabiétinique $C_{20}H_{33}O_5Cl$, prismes ou aiguilles, F. 148-149° (déc.); ester méthylique $C_{21}H_{35}O_5Cl$ (par le diazométhane), prismes, F. 156-158°; oxydodérivé $C_{20}H_{32}O_5$ (par $HONa$ à chaud), F. 126-130°. Le traitement par SO_4H_2 a fourni des aiguilles incolores, F. 220-225°, qui représentent un mélange constitué pour les 2/3 environ par de l'acide tétraoxyabiétinique et pour 1/3 par une substance intermédiaire qui n'a pu être isolée à l'état pur; son existence est cependant démon-

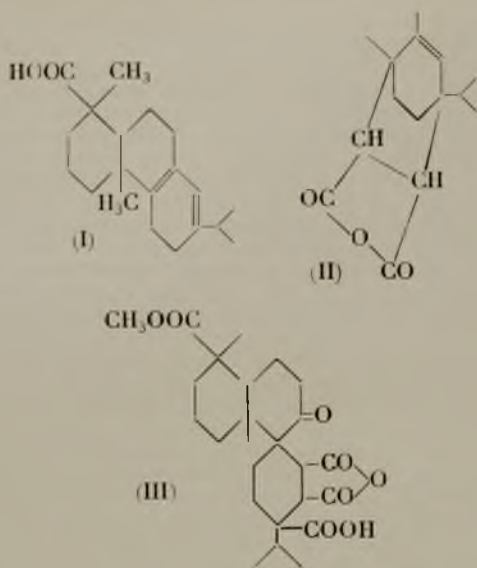
trée par le fait qu'elle fixe Cl par action de ClH étendu, alors qu'aucun des deux tétraoxyacides ne réagit dans ces conditions. Par chauffage de ce mélange, ou directement de la solution d'oxydation manganique, avec SO_4H_2 , on a obtenu l'acide tétraoxyabiétinique $C_{20}H_{34}O_6$, F. 248-250°; ester méthylique $C_{21}H_{36}O_6$ (par le diazométhane), prismes, F. 221-222,5°; dérivé acétylé $C_{24}H_{36}O_7$ (par l'anhydride acétique et l'acétate de Na), F. 233°; ester méthylique du dérivé acétylé $C_{25}H_{38}O_7$, F. 218°. La dégradation de l'acide tétraoxyabiétinique par le tétraacétate de Pb a donné un produit amorphe d'où l'on a extrait par l'éther des cristaux de l'acide tétraoxyabiétinique isomère $C_{20}H_{34}O_6$, prismes, F. 207°, 5-209°. Le produit amorphe oxydé par l'eau de Br à conduit d'autre part à un acide tétracarboxylique $C_{15}H_{22}O_8$, prismes, F. 245-246°, 5, $[\alpha]_D^{20} = -6$ environ ($c = 3$ dans l'alcool à 95 0/0); ester diméthylique $C_{17}H_{26}O_8$ (par $ClH + CH_4O$, à froid), paillettes rectangulaires assemblées en rosettes, F. 160-160°, 5; ester triméthylique $C_{18}H_{28}O_8$ (par $ClH + CH_4O$ à chaud), aiguilles, F. 104-106°; ester tétraméthylique $C_{19}H_{30}O_8$ (par le diazométhane), tablettes, F. 73°-74°, 5. Enfin, la formation d'une disemicarbazone à partir du produit amorphe de dégradation de l'acide tétraoxyabiétinique semble indiquer la présence dans ce produit d'un acide monocarboxylique $C_{20}H_{30}O_6$ ou de son produit de déshydratation $C_{20}H_{28}O_5$. De ces résultats expérimentaux l'on peut déduire que les doubles liaisons conjuguées de l'acide abiétinique, que tous les travaux antérieurs, résumés et longuement discutés dans la première partie de la publication, avaient déjà localisé aux parties renforcées de la formule (I), doivent être disposées selon l'un des schémas (II) ou (III), sans qu'on puisse encore trancher définitivement



vement entre les deux. On ne peut décider non plus si les deux acides tétraoxyabiétiniques F. 248° et F. 208° sont des stéréoisomères ou des acides différents.

(Allemand.) Y. MENAGER.

Contribution à l'étude des diterpènes. XXXV. Dégradation oxydante de l'acide lévo-pimarique et de son produit d'addition avec l'anhydride maléique; RUZICKA L., BACON R. G. R., LUKE R. et ROSE J. D. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 583-591). — Si l'on se base sur les résultats antérieurs, les formules qui paraissent le plus probables pour l'acide lévo-pimarique, son produit d'addition avec l'anhydride maléique et le produit de décomposition de l'ozonide sont respectivement les formules (I), (II) et (III). On a cherché à caractériser les groupements fonctionnels de (III). Le produit d'addition de l'ester méthylique de l'acide abiétinique avec l'anhydride maléique a été ozonisé en solution acétique: on a obtenu un produit cristallisé $C_{25}H_{34}O_8$, F. 248-250°, monoacide, mais qui ne réagit pas sur l'hydroxylamine. Son traitement par le diazométhane fournit un ester tétraméthylique amorphe qui ne réagit pas davantage sur NH_2OH . Réduit énergiquement par la réaction Clemmensen, le produit d'ozonisation conduit à l'anhydride cristallisé $C_{24}H_{32}O_7$, F. 295°, d'un acide tétracarboxylique; cet anhydride donne avec le diazométhane un ester diméthylique F. 200°. La



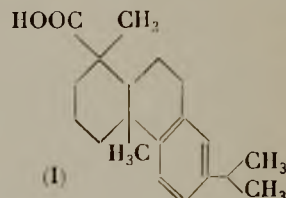
déshydrogénation de l'ester par Pd fournit une petite quantité d'un produit cristallin, paillettes incolores, F. 62°; la même réaction faite sur l'anhydride donne une huile à partir de laquelle on a préparé un trinitrobenzolate, aiguilles jaunes, F. 138°. D'autre part, l'oxydation ménagée de l'acide lévo-pimarique par la quantité de MnO_4K correspondant à 2 O, a donné deux produits de formes cristallines différentes mais dont les points de fusion sont variables et qui doivent être des mélanges contenant une certaine quantité d'acide dioxy-lévo-pimarique; l'analyse conduit à la formule $C_{20}H_{32}O_4$. Si on poursuit l'oxydation (fixation approximative de 4 O), on obtient en solution acétique des produits en apparence très bien cristallisés, mais dont les points de fusion sont encore sujets à variation; leur composition correspond à peu près à la formule $C_{20}H_{32}O_5$. Enfin l'ozonisation de l'acide lévo-pimarique lui-même fournit surtout de l'acide isobutyrique; elle est donc analogue à celle de l'acide abiétinique, ce qui tendrait à rattacher la double liaison au groupement isobutyle.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

Contribution à l'étude des diterpènes. XXXVI. Sur le prétendu acide pyro-abiétinique; Ruzicka L., Sternbach L. et Waldmann H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 591-597). — Ruzicka et Meyer (*ibid.*, 1922, **5**, 338) avaient préparé par chauffage prolongé à 300° de l'acide abiétinique, un produit F. 170-172°, $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ$, que d'autres auteurs avaient nommé depuis acide « pyro-abiétinique ». Le produit re-préparé par le même procédé a fourni les constantes F. 172-174° et $[\alpha]_D^{20} = 41^\circ,5$; préparé en déshydrogénant l'ester méthylique de l'acide abiétinique par le charbon de Pd, il a donné F. 163-164° et $[\alpha]_D^{20} = +40^\circ$. Tous ces produits conduisent aux mêmes dérivés : *amide* F. 170-172° (déc.) et *anilide* F. 147-148° (déc.), dont l'analyse aboutit pour l'acide à la formule $C_{20}H_{30}O_2$. Mais les valeurs très faibles trouvées pour le nombre d'O des esters a fait suspecter l'homogénéité du produit. En refaisant une cristallisation fractionnée systématique de l'acide pyro-abiétinique, obtenu par chauffage, on en a séparé : 1° une *acide dihydroabiétinique* $C_{20}H_{32}O_2$, F. 193-194°, $[\alpha]_D^{20} = +9^\circ,0$, donnant par hydrogénation une *acide tétrahydroabiétinique* $C_{20}H_{34}O_2$, F. 180°; 2° une *pyro-acide* homogène $C_{20}H_{30}O_2$, F. 168-169°, $[\alpha]_D^{20} = +53^\circ,2$, maxima du spectre d'absorption à 2690 et 2750 Å ($\log \epsilon = 2,7$) (*ibid.*, 1938, **21**, 565). A partir de l'acide pyro-abiétinique brut on n'a pu isoler directement par cristallisation l'*acide déhydroabiétinique* (I), mais on a préparé facilement son

ester méthylique $C_{21}H_{30}O_2$, F. 62-62°,5, $[\alpha]_D^{20} = +67^\circ,5$. Saponifié, l'ester a fourni l'acide libre, $C_{20}H_{28}O_2$, paillettes rhombiques, F. 172-174° (suivant à partir de 160°), $[\alpha]_D^{20} = +64^\circ$ dans l'alcool et $+76^\circ$ dans le benzène. Les maxima du spectre d'absorption sont les mêmes que ceux de l'acide pyro-abiétinique, mais le coefficient d'extinction est un peu plus grand ($\log \epsilon = 2,9$). Il est certain que l'acide déhydroabiétinique est un constituant



de l'acide pyro-abiétinique préparé d'abord; il y est mélangé à des acides hydrogénés comme le dihydro-acide isolé, de sorte qu'il se produit une compensation qui explique la formule $C_{20}H_{30}O_2$ trouvée à l'analyse.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

La composition du soi-disant acide pyroabiétinique préparé sans catalyseur; FLECK E. E. et PALKIN S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 247-249). — Il a été isolé de l'acide pyroabiétinique obtenu en chauffant l'acide *l*-abiétinique à 340°, sans catalyseur, de l'*acide déhydroabiétinique*, F. 172-173°, *ester méthylique*, F. 62-63°, et de la *lactone dihydroabiétinique*, F. 130-131°; cette dernière a été hydrolysée en *acide tétrahydroxyabiétinique*, F. 164-165°. Il n'a pas été trouvé d'acide tétrahydroabiétinique ni d'acide dihydroabiétinique, précédemment isolés de l'acide pyroabiétinique préparé avec catalyseur.

P. CARRÉ.

Sur l'hydratation de l'acide dihydropimarique; HASSELSTROM S. et HAMPTON B. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 967-968). — L'acide dihydropimarique traité par SO_4H_2 ($D = 1,84$), à 5°, est transformé en une *lactone* $C_{20}H_{32}O_2$, F. 143-144°, différente de la lactone oxy-tétrahydroabiétinique, *acide libre*, F. 143-144°.

P. CARRÉ.

Sur l'hydrogénation et la réaction avec le brome du bromométhylate de l'acide de Hanssen $C_{19}H_{22}O_6N_2$; LEUCHS H. et LOUIS H. L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 490-494). — Le bromométhylate $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot CH_2Br$, hydrogéné par l'amalgame de Na, fixe H_2 pour former $C_{19}H_{24}O_6N_2 \cdot CH_2Br$, cristaux rectangulaires, *perchlorate* correspondant $C_{19}H_{24}O_6N_2 \cdot CH_2ClO_4$, prismes épais; l'hydrogénation catalytique, en présence de PtO_2 , fixe 2 H_2 , *perchlorate* $C_{19}H_{26}O_6N_2 \cdot CH_2ClO_4$, prismes. La méthylation de l'acide de Hanssen par le sulfate de méthyle + HONa conduit au *bromométhylate d'un hydrate* $C_{19}H_{24}O_7N_2 \cdot CH_2Br$, prismes épais hydrogéné en $C_{19}H_{26}O_7N_2$, *perchlorate*, prismes. La réaction de l'eau de Br sur le bromométhylate de l'acide de Hanssen fournit une *bromhydrine* $C_{19}H_{23}O_7N_2 \cdot Br \cdot CH_2Br$, prismes courts, hydrogéné en $C_{19}H_{26}O_7N_2$; la bromhydrine, traitée par l'eau de baryte, donne $C_{19}H_{21}O_6N_2 \cdot Br$, *perchlorate*, prismes. La réaction de l'eau de Br sur le méthoperchlorate de l'acide de Hanssen donne

hydrogéné en $C_{19}H_{26}O_6N_2 \cdot CH_2ClO_4$, prismes.

P. CARRÉ.

Sur la Δ^4 -prégnénone-3; MARKER R. E. et LAWSON E. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 586-587). — Le *pregnanol-3* (α) a été préparé en réduisant la *pregnanol-3* (α)-one-20, par l'intermédiaire de la *semicarbazone*. La *prégnanone-3*, F. 111°, est bromée en *bromo-4-prégnanone-3*, F. 137°, laquelle, chauffée avec la pyri-

dine, fournit la Δ^4 -prégnénone-3, F. 90°, *semicarbazone*, F. 216°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 198°.

P. CARRÉ.

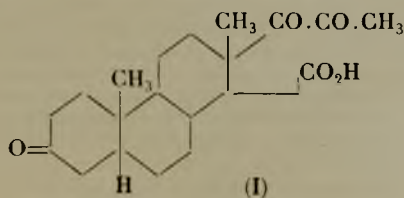
Produits de réduction de la progestérone et des prégnanediones; MARKER R. E. et LAWSON E. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 588-590). — L'hydrogénation de la progestérone, en présence d'oxyde de Pt, fournit du prégnanediol-3-(α)-20-(β), et de l'*allo*-prégnanediol-3-(β)-20-(β). L'hydrogénation, en présence d'acides minéraux, de la prégnanedione ou de l'*allo*-prégnanedione donne principalement du prégnanediol-3-(β)-20-(β) et de l'*allo*-prégnanediol-3-(α)-20-(β) respectivement. L'hydrogénation partielle de l'*allo*-prégnanedione donne de l'*allo*-prégnanol-3-(α)-one-20, et de l'*allo*-prégnanol-3-(β)-one-20. Dans tous les cas étudiés l'hydrogénation du CO en 20 donne lieu à la formation de composés oxy-20-(β), même quand la réduction est faite en présence d'acides minéraux.

P. CARRÉ.

Pregnanone-20, allopregnanone-20, et leurs produits de réduction; MARKER R. E. et LAWSON E. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 852-855). — La réduction de l'acétate de la pregnanol-20-(α)-one-3, par action de C_7H_5ONa sur la semicarbazone, fournit le *pregnanediol-3-(α)-20-(α)*, F. 240°, *diacétate*, F. 180°; la réduction du même acétate par Zn amalgamé + ClH donne le *pregnanol-20-(α)*, F. 144°, *acétate*, F. 130°, lequel est oxydé par CrO_3 en *pregnanone-20*, F. 115°, également obtenue par réduction de la prégnanedione au moyen de Zn + ClH, *semicarbazone*, F. 237° (déc.), *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 240° (déc.); l'hydrogénation catalytique, en présence d'oxyde de Pt, de la pregnanone-20 donne le *pregnanol-20-(β)*, *acétate*, F. 85°. La réduction de l'allopregnanol-20-(α)-one-3, par Zn amalgamé + ClH fournit l'*allopregnanediol-3-(α)-20-(α)*, F. 229°, *diacétate*, F. 162°, et de l'*allopregnanol-20-(α)*, F. 136°, *acétate*, F. 94°, oxydé en *allopregnanone-20*, F. 129°, *semicarbazone*, F. 260° (déc.), *dinitrophénylhydrazone*, F. 220-223°. L'allopregnanol-20-(β)-one-3 a été réduite en *allopregnanol-20-(β)*, F. 140°, *acétate*, F. 156°.

P. CARRÉ.

La structure du prégnanetriol- β ; MARKER R. E. et WITTLE E. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 855-860). — L'oxydation chromique du prégnanetriol- β fournit un *acide monobasique tricétonique* (I) $C_{21}H_{30}O_5 \cdot H_2O$



F. 16-98°, *dioxime*, F. 183°, *sel de benzylthiouronium*, F. 176°, et de l'acide céto-3-étioallobiliane, F. 260°, *anhydride*, F. 224°, *ester diméthylque*, F. 135°, lequel a été réduit par Zn amalgamé + ClH en *acide étioallobiliane*, F. 260°, *anhydride*, F. 184°. La formation de ces acides, ainsi que la formation d'allopregnenedione à partir du triol- β , et la non réaction du triol avec le tétracétate de Pb montre que le prégnanetriol- β est l'*allopregnane-triol-3-(α)-16.20*. L'hydrocarbure antérieurement obtenu (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1067) est l'*allopregnane* $C_{21}H_{30}$, F. 80-82°. L'hydrolyse partielle du triacétate du triol- β , suivie d'oxydation, donne un *dicéto monoacétate*, $C_{23}H_{34}O_4$, F. 191°, ce qui confirme les résultats de Odell et Marrian (*Biochem J.*, 1938, **125**, 333), mais ce composé ne peut être γ -dicétonique; l'hydrolyse de ce dicétoacétate donne une dicéto α - β -non saturée $C_{21}H_{30}O_2$, F. 189°, qui est probablement la $\Delta^{17.20}$ -*allopregnenedione-3.16*, réduite par Na + alcool en un *diol* $C_{21}H_{36}O_2$, F. 255°, *diacétate*,

F. 140°, oxydé par CrO_3 en $C_{21}H_{32}O_2$, F. 128°, *bis-dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 245°. Le triol- β est isomérisé par l'amylate de Na en un triol qui doit appartenir à la série *allo*, car il forme un digitonide. P. CARRÉ.

Stéroides cétoniques de l'urine de vache graine et de l'urine de taureau; MARKER R. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 944-946). — On a retiré : de l'urine de taureau, de l'androstérone, de la déhydroisoandrostérone et de l'œstrone; et de l'urine de vache graine, de l'androstérone; cette dernière urine paraît aussi contenir de la déhydroisoandrostérone. Ces résultats sont discutés du point de vue de la théorie de l'auteur sur la biogenèse des hormones stéroïdes.

P. CARRÉ.

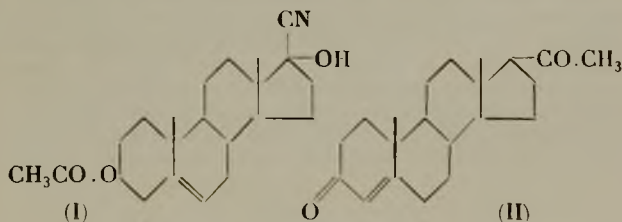
La synthèse totale de l'équilinine; BACHMANN W. E., COLE W. et WILDS A. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 974-975). — Le méthoxy-7-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène est condensé avec l'oxalate de méthyle en un céto glyoxylate qui, par élimination de CO, donne le méthoxy-7-céto-1-carbométhoxy-2-tétrahydrophénanthrène, qui est transformé en *méthoxy-7-céto-1-méthyl-2-carbométhoxy-2-tétrahydrophénanthrène*, F. 84°, 5-86°; ce dernier, condensé avec le bromacétate d'éthyle, par Zn, puis déshydraté et réduit, conduit aux *acides méthoxy-7-méthyl-2-carboxy-2-tétrahydrophénanthrène acétiques-1 cis*, F. 228-230°, et *trans*, F. 208-210°; ce dernier est transformé par la réaction de Arndt-Eistert en *acide trans méthoxy-7-méthyl-2-carboxy-2-tétrahydrophénanthrène-propionique-1*, dont l'ester diméthylque, F. 101-102°, est cyclisé par Na en *d.l.-équilinine*.

P. CARRÉ.

La préparation de la progestérone à partir du cholestérol; SPIELMAN M. A. et MEYER R. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 893-895). — La transformation du cholestérol en progestérone a été réalisée, avec un rendement de 0,2 0/0, de la manière suivante : le cholestérol est bromé dans C_6H_6 , oxydé dans le même solvant par MnO_4K en milieu acide, puis débromé par Zn, le produit obtenu étant ensuite soumis à un fractionnement convenable.

P. CARRÉ.

Transformation de la déhydroandrostérone en progestérone; BUTENANDT A. et SCHMIDT-THOMÉ J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 182-187). — La cyanhydrine de l'acétate de déhydroandrostérone (I) la-



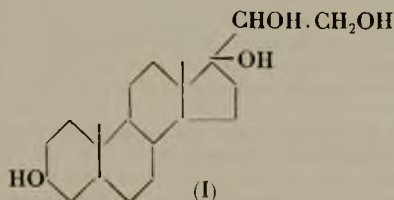
quelle se prépare à partir de l'acétate du cholestérol, est déshydraté par $POCl_3$ dans la pyridine en *cyano-17-acétoxy-3- $\Delta^{5.16}$ -androstadiène* F. 206° (rendement : 79 0/0 de la théorie), lequel avec CH_3MgI , conduit à la $\Delta^{5.16}$ -*pregnadiène-ol-3-one-20*, F. 216°, *oxime*, déc. à 215-220°, *acétate*, F. 176°; cette dernière est oxydée par la cyclohexanone + isopropylate d'Al en *déhydro-16-progestérone* F. 186-188°; la même pregnadiénolone est hydrogénée sur Ni Raney en Δ^5 -*pregnenol-3-one-20*, F. 188-190°, *acétate*, F. 156°, laquelle est transformée en *progestérone* (II) par la méthode déjà indiquée (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1934, **67**, 1611, 2085; 1936, **69**, 443). Le cyano-acétoxy-androstadiène a été saponifié en *cyano-17- $\Delta^{5.16}$ -androstadiénol-3*, F. 176°. P. CARRÉ.

L'action de la lumière ultraviolette sur le

Δ^5 -7-**androstadiènediol-3.17**; DIMROTH K. et PALAND J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 187-190). — Les spectres d'absorption du Δ^5 -7-androstadiènediol et de l'ergostérol sont modifiés de manière tout à fait semblable lorsque ces substances sont soumises à l'action de la lumière ultraviolette. L'androstadiènediol irradié n'est pas antirachitique; le remplacement de la chaîne latérale par OH supprime donc le caractère vitaminique.

P. CARRÉ.

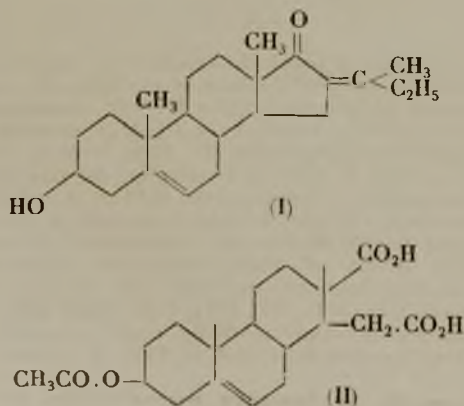
Sur la préparation de substances trouvées dans les capsules surrénales du bœuf; SERINI A., LOGEMANN W. et HILDEBRAND W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 391-396). — Le diacétate-20.21 de Δ^4 -prégnènetriol-17.20.21-one-3, chauffé dans le vide, à 150-200°, avec la poudre de Zn fournit l'acétate de désoxycorticostérone $C_{23}H_{32}O_4$, F. 155,5-156°,5, identique à celui obtenu par Steiger et Reichstein (*Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 1164, 1197), à partir de l'acide oxyétiocholannique, et des capsules surrénales du bœuf. L'éthényl-17-isoandrostadiol-3-17, est acétylé par l'anhydride acétique dans la pyridine en *monoacétate-3*, F. 152-154°, et transformé par actions successives de l'anhydride acétique à 100°, puis de l'acide trichloracétique dans l'acide acétique à 40-42°, en Δ^{17} -alloprégnèndiol-3.21, F. 202-204°, le diacétate, F. 156°, de ce dernier, est oxydé par OsO_4 en β -alloprégnantétrol-3-17.20.21 (I), F. 200°,



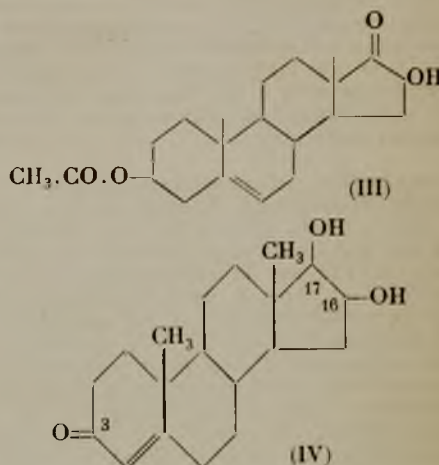
identique avec la substance K de Reichstein, *triacétate*, F. 176-177°. L'acétylation du mélange d' α -alloprégnantétrols-3.17.20.21, F. 215-220°, précédemment obtenu (Serini et Logmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 1362), par l'anhydride acétique dans la pyridine, fournit deux *triacétates-3.20.21*, A, F. 146-148°, et B, F. 119-120°, hydrolysés en α -alloprégnantétrols-3.17.20.21, A, F. 210-211°, et B, F. 236-238°.

P. CARRÉ.

Sur une oxy-16-testostérone; BUTENANDT A., THOMÉ J. S. et WEISS T., (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 417-424). — L'acétate de déhydroandrosténone est condensé avec la méthyléthylcétone, par Na dans l'éther, en une substance (I), difficilement cristallisable, dont le *dérivé acétylé*, qui existe sous 2 formes, lamelles F. 248°, et aiguilles F. 156°, bromé et soumis à l'ozonolyse, puis réduit par Zn + acide acétique, donne



l'acétate de l'acide dicarbonique (II), F. 251° (déc.), anhydride $C_{21}H_{28}O_5$, F. 186°, et l'acétoxy-3-androsténone (III) $C_{21}H_{30}O_4 + H_2O$, F. 192°, diacétate, F. 123°, oxime, F. 244° (déc.), hydrogénée sur Ni Raney en acétoxy-3-androstèndiol-16.17, F. 179°, triacétate, F. 224-226°, saponifié en *androstentriol-3.16.17*, F. 273-275°; ce dernier est condensé avec l'acétone par CH_3 à 10/0 en un *acétonide* $C_{22}H_{34}O_3$, F. 163-164°, oxydé par la cyclohexanone et l'isopropylate d'Al en *acétonide de l'oxy-16-testostérone*, F. 183-184°, hydrolysé en *oxy-16-testostérone* (IV), F. 172-173°, diacétate, F. 199°. La



déhydroandrosténone a été condensée avec l'acétone en $C_{22}H_{32}O_2$, F. 223°, *acétate*, F. 189°.

P. CARRÉ.

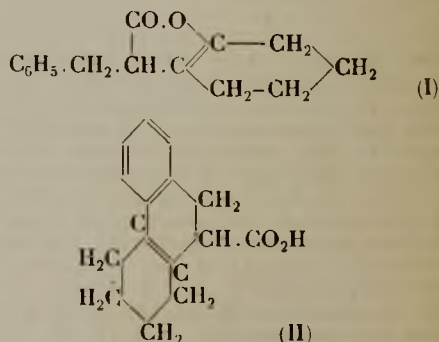
Sur un peroxyde cristallisé du Δ^5 -7-androstadiènediol-3.17; BUTENANDT A. et PALAND J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 424-425). — L'irradiation du diacétate de Δ^5 -7-androstadiènediol-3.17 en solution alcoolique additionnée d'éosine, donne un *peroxyde* de ce diacétate, $C_{23}H_{32}O_6$, F. 221-221°,5, $\alpha_D^{23} = -4°$,8 dans $CHCl_3$.

P. CARRÉ.

Synthèses dans la série du phénanthrène; GREWE R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 426-432). — La condensation du benzylmalonate d'éthyle sodé avec la chloro-2-cyclohexanone fournit un mélange de (β -phényl- α -dicarbéthoxy-éthyl)-2-cyclohexanone

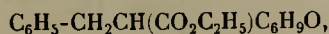


$Eh_{0.3} = 180°$, et de la lactone (I), F. 74°, en proportions

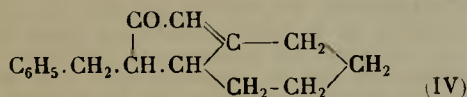
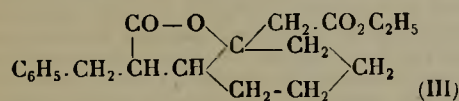


variables selon les conditions de la réaction. La double liaison de (I) n'est pas hydrogénable, l'hydrogénation sur PtO_2 donne la lactone hexahydrobenzylée correspondante $C_6H_{11}-CH_2$ à la place de $C_6H_5-CH_2$, *semicarbazone*, F. 155°. L'ester dicarbéthoxylé, hydrolysé,

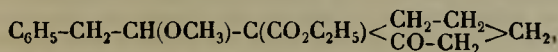
décarboxylé et réestérifié, donne la (β -phényl- α -carboxy-éthyl)-2-cyclohexanone



F. 45°, Eb_{0,3} = 165°, *phénylhydrazone*, F. 175°, *semicarbazone*, F. 174°; l'acide (β -phényl- α -carboxy-éthyl)-2-cyclohexanone, chauffé légèrement dans PO₄H₃ concentré, donne l'*acide hexahydro-5.6.7.8.9.10-phénanthrène-carbonique-9* (II), F. 161°. La condensation de la phénylcarbéthoxy-éthyl-cyclohexanone avec le bromacétate d'éthyle par Zn, donne l'*ester lactone* (III), F. 75°, Eb_{0,3} = 199-203°; la saponification de (III) donne deux *acides dicarboniques non saturés*, C₁₇H₂₀O₄, l'un F. 179-

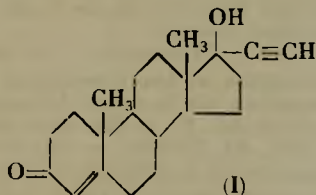


184°, *ester diméthylque*, F. 68°, l'autre, F. 215-217°, *ester diméthylque*, F. 79°; l'acide 179-184°, chauffé à 150° avec PO₄H₃ sirupeux donne un *acide* C₁₇H₂₀O₄, F. 146°, identique à celui obtenu en chauffant (III) avec ClH concentré, à 120°; l'acide F. 215-217°, n'est pas transformé par PO₄H₃ dans les mêmes conditions, à 160°, il est décarboxylé en un *acide monocarbonique* C₁₇H₁₈O₃, F. 216°; par distillation sèche de leurs sels de Ba les deux *acides dicarboniques précédents* donnent la même *cétone* (IV), huile, Eb_{0,3} = 159°, *semicarbazone*, F. 196°, *oxime*, F. 115°, *phénylhydrazone*, F. 128°. Le diméthylacétal de l'aldéhyde phénylacétique, traité par le chlorure d'acétyle contenant une trace de SOCl₂, puis par le dérivé K du cyclohexanone-carbonate d'éthyle donne l'*éther méthylque*



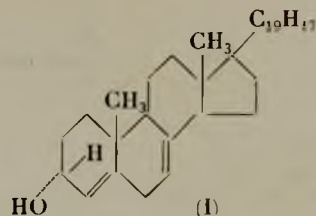
Eb_{0,3} = 170°, qui n'a pu être cyclisé en un dérivé du phénanthrène. P. CARRÉ.

Recherches sur les hormones sexuelles, nouvelle préparation de la prégnéninolone; INHOFFEN H. H. et KÖSTER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 595-596). — La réaction de l'acétylure de K sur l'éther éthylique de l'énol-3 de l'androstandione, dans NH₃ liquide, fournit la *prégnéninolone* (I), F. 265-267°, iden-



tique avec celle obtenue par oxydation de l'éthynyl-androstendiol. P. CARRÉ.

Sur l'hydrogénation de l'ergostérol; WINDAUS A. et BUCHHOLZ K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 597-599). — La réduction de l'ergostérol pure par l'isopropylate d'Al (voir aussi Marker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1840), donne très peu d'ergostérol, et principalement, de l'*épi allo-ergostérol* (I), F. 129-130°, *dérivé acétylé*, F. 137°, *m-dinitrobenzoate*, F. 165°;



déshydratée par ClH en ergotétrène C₂₈H₄₂, F. 86°, 5.

P. CARRÉ.

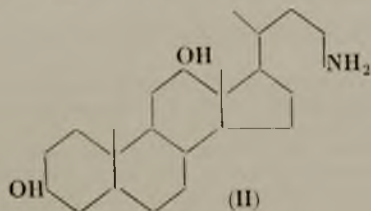
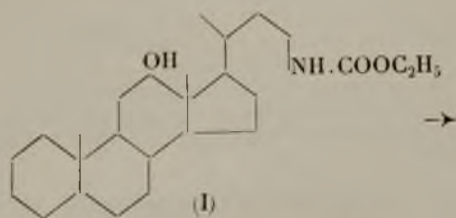
Les structures de l'ergostérol, du lumistérol, du pyrocalciférol et de l'isopyrocalciférol; KENNEDY T. et SPRING F. S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 250-253). — L'irradiation de l'acétate de pyrocalciférol, en solution contenant de l'éosine, fournit le *diacétate du pinacol du pyrocalciférol* C₆₀H₉₀O₄, F. 196°, lequel chauffé dans le vide à 180-190°, donne l'*acétate de néoergostérol*, F. 121-122°. L'ergostérol, le déhydroergostérol et le déhydroalumistérol se comportent de manière analogue, mais non le lumistérol et l'isopyrocalciférol. Une réaction pinacol positive dans la série de l'ergostérol indique une orientation *trans* du groupe méthyle sur C₁₉ et de H fixé sur C₉, et que le lumistérol, le photoisomère primaire de l'ergostérol diffère de ce dernier seulement par l'orientation autour de C₁₀. P. CARRÉ.

La position des hydroxyles nucléaires dans la chlorogénine; MARKER B. E. et ROHRMANN E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 946-949). — Les hydroxyles de la chlorogénine occupent les positions 3.6 plutôt que 3.12 indiquées par Noller (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1092; 1938, **60**, 1629). Il est en outre montré que la configuration *allo* est relative à C-5. Contrairement aux indications de Noller la chlorogénine forme un digitonide. La chlorogénine n'est pas modifiée par Na + alcool amylique. La chlorogénone n'est pas altérée par ClH dans l'alcool bouillant; elle se comporte vis-à-vis de HOK alcoolique de manière analogue à la cholestanedione-3.6. La réduction de la chlorogénone par Zn amalgamé + ClH donne un composé C₂₇H₄₄O₂, F. 177-178°. La chlorogénone forme avec l'hydrazine une *pyrazidine* C₂₇H₄₀O₂N₂, inf. 290°, déc. vers 270°; et donne une *disemicarbazone*, inf. 290°, déc. vers 250°. La cholestanedione-3.6 se condense avec l'*o*-phénylène-diamine en C₃₃H₅₀ON₂, F. 207-210° (déc.). P. CARRÉ.

Préparation des dérivés iodés des stérols à partir des stérols; HELFERICH B. et GÜNTHER E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 338-340). — Le cholestérol, le sitostérol et le stigmastérol sont d'abord transformés par le chlorure de mésole, dans la pyridine, en *mésylcholestérol*, C₂₈H₄₈O₃S, F. 121-123°, *mésylsitostérol*, F. 122-123°, et *mésylstigmastérol*, F. 140-141°, lesquels, par double déc. avec INa ont donné les *iodures* de : *cholestéryle*, C₂₇H₄₅I, F. 104-106°, *sitostéryle* C₂₉H₄₉I, F. 100-102°, et *stigmastéryle* C₂₉H₄₇I, F. 86-88°.

P. CARRÉ.

Préparation de la désoxycholamine; VANGHELOVICI M. (*C. R. Inst. Sc. Roumanie*, 1939, **3**, 17-19). — On a estérifié l'acide désoxycholique par la méthode de Wieland, ce qui donne l'ester éthylique F. 81°C. Cet ester donne l'hydrazine correspondante F. 208°C qui est transformée en son azide puis, par traitement par l'alcool éthylique absolu, en l'uréthane F. 110°C (I) décrit pour la première fois. On transforme cet uréthane, après purification, en l'amine correspondante par la méthode de Curtius. Cette amine est la désoxycholamine F. 118°C (II). On a caractérisé cette amine par la préparation et l'analyse de son chlorhydrate F. 247°C (déc.) et de son sel double avec le chlorure platinique F. 194°C (déc.). L'amine libre en solution dans l'alcool

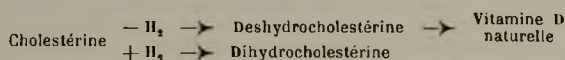


très dilué bleuit légèrement le tournesol. Son chlorhydrate est très amer, cardio-actif et détruit les infusoires. (Français.)

Une nouvelle isoergostérine; DE FAZI R. et L. (*Chimica e Industria*, 1938, 20). — Obtenue par isomérisation de l'ergostérine sous l'action de l'orthocrésol et de l'acide chlorhydrique. G. LAPLACE. G. VIEL.

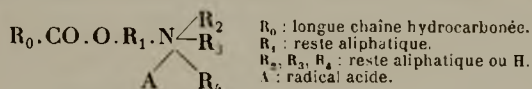
L'isocholestérine F. 141-143°; DE FAZI R. et L. et PIRRONE (*Chimica e Industria*, 1938, 20). — Préparée par isomérisation de la cholestérine sous l'influence de l'orthocrésol et de ClH. Description de deux chlorhydrates de cholestérine : F. 126-127° et F. 136-138°. L'isocholestérine F. 141-143° serait identique à l'épi-cholestérine découverte postérieurement par Marker. G. VIEL.

Cholestérine et vitamine D; DE FAZI R. (*Chimica e Industria*, 1938, 20, 348). — La vitamine D ordinaire se formerait dans notre organisme par action de la lumière solaire sur la cholestérine. Il se ferait une auto-déshydrogénation et hydrogénation selon le schéma :



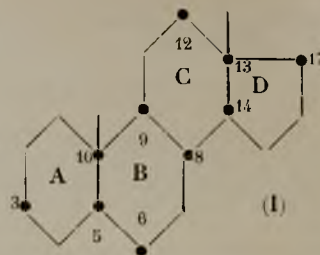
G. VIEL.

Sur la préparation de dispersions aqueuses ultramicroscopiques de stérols associés à des esters d'aminoalcool à longue chaîne; BARANGER P. (*Chimica e Industria*, 1938, 20, 363). — Les produits résultants d'une association assez intime entre les substances :



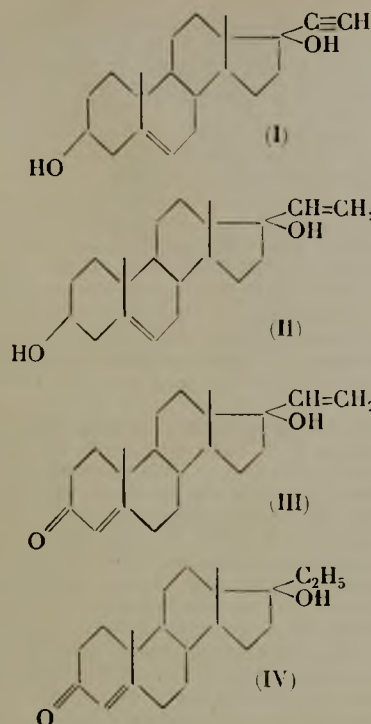
et le cholestérol ou les stérols voisins, donnent des dispersions aqueuses ultramicroscopiques susceptibles d'applications thérapeutiques (complexes d'esters palmitique et chaulmoogrique avec le cholestérol et l'ergostérol). G. VIEL.

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. XLII. Contribution à la stéréochimie des alcools stéroïdes épimères avec un hydroxyle en position 3 ou 17; RUZICKA L., FURTER H. et GOLDBERG M. W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 498-514). — Toutes les combinaisons stéroïdes naturelles ou synthétiques connues dérivent d'un des deux systèmes épimères suivants : 1° *type cholestane* (androstane, allocholane, allo-pregnane); 2° *type coprostane* (cholane, allo-cholestane, pregnane). Selon la numérotation du schéma (I),



les deux systèmes diffèrent entre eux par la position dans l'espace de H en 5 : dans le type cholestane, il est en position *trans* par rapport au CH₃ en 10, tandis qu'il est en position *cis* dans le type coprostane. La nomenclature de tous ces composés se fonde principalement sur deux règles : la règle d'Auwers-Skita relative à la formation des isomères *cis* et *trans*, et la règle de Vavon, relative à la capacité réactionnelle de ces mêmes isomères. En vue de montrer l'accord de ces deux règles, et de rendre ainsi plus ferme la nomenclature adoptée, les auteurs ont fait des recherches quantitatives sur la saponification des esters des 10 alcools stéroïdes épimères des deux types, à savoir : esters méthyliques et éthyliques du cholestanol et de l'épi-cholestanol ; coprostanol et épi-coprostanol ; trans-dihydrotestostérone et cis-dihydrotestostérone ; esters méthyliques et éthyliques de la *trans*-testostérone et de la *cis*-testostérone ; cholestérine et épi-cholestérine. On a opéré la saponification par un excès d'alcali, à 81° dans une première série et à 16-19° dans une seconde série d'expériences. Les grosses différences obtenues dans la concentration finale de l'alcali ont fait renoncer à calculer les constantes de vitesse et on s'est contenté des pourcentages en produit saponifié. Les résultats sont réunis en tableaux. On arrive immédiatement à la conclusion remarquable que les épimères désignés comme dérivés *trans* sont nettement plus saponifiables que les épimères *cis* correspondants. Les auteurs appliquent ensuite aux épimères étudiés la représentation dans l'espace imaginée par Stuart (*Z. physikal. Chem.*, 1934, 27, B, 350) et où les atomes sont figurés par des calottes. Ils arrivent à une concordance étonnante entre les relations du modèle spatial et les observations sur l'empêchement stérique constaté dans la saponification. Cette concordance semble être un argument en faveur de la probabilité de la formule stérique proposée pour l'anneau A des systèmes. La même représentation rend compte également de la propriété qu'ont le cholestanol et le coprostanol d'être précipités par la digitonine. L'influence de la double liaison du C₅ sur la structure spatiale, la capacité réactionnelle de OH en 3, la forme des anneaux B et C des stéroïdes saturés, la position *trans* du CH₃ en 10 par rapport à H en 9 sont également discutés. (Allemand.) Y. MENAGER.

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. XLIII. Préparation de la vinyl-17-testostérone; RUZICKA L., HOFMANN K. et MELDAHL H. F. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 597-601). — Par hydrogénation catalytique partielle du Δ_5 -éthynyl-17-dioxy-3-trans-17-androstène (I), on a préparé le Δ_5 -vinyl-17-dioxy-3-trans-17-dioxy-androstène (II) déjà décrit (*Ibid.*, 1938, 21, 371). Le vinyl-diol, déshydrogéné par la méthode d'Oppenauer à l'isobutylate de Al, a fourni, après purification du produit par adsorption sur alumine et élution fractionnée, la *vinyl-17-testostérone* (III), C₂₁H₃₀O₂, aiguilles prismatiques, F. 140-141° [α]_D = + 87° 6. Pour achever la caractérisation du vinyl-diol (II), on l'a à son tour hydrogéné par le Ni-Baney en *éthyl-17-dioxy-3-trans-17-androstène*, F. 200-202°, [α]_D = - 68° 4, qu'on a oxydé par l'isobutylate de Al en *éthyl-17-testostérone* (IV), C₂₁H₃₂O₂, F. 143-144°, [α]_D = + 72° 5. La com-



paraison des pouvoirs rotatoires des Δ^5 -diols-3,17 et des Δ^4 -céto-3-ols-17 correspondants met en évidence une différence à peu près constante de 150°.

(Allemand.) Y. MENAGER.

La « nor-cholestenolone », produit d'oxydation de l'acétate du dibromocholestérol; HATTORI J. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 150-153). — L'oxydation CrO_3 de l'acétate du dibromocholestérol donne divers corps : trans-déhydroandrostérone, pregnénone ; du mélange des semi-carbazones il est possible d'extraire par l'éther une substance difficile à purifier. Après acétylation la purification est possible et l'on obtient la semi-carbazone de l'acétate de la transdéroandrostérone ; des liqueurs mères on peut en outre retirer une substance F. 136-137° donnant la réaction de Liebermann-Burchard, non précipitée par le digitonose, possédant un CO et une double liaison (*monosemicarbazone* : décomp. 234°; *monooxime*, F. 182°; *dibromure* : décomp. 125°). Après saponification par $\text{HOK} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ on obtient un corps : F. 126-127°, précipitable au digitonose, *monooxime*, F. 176-177°; ce composé est identique à la *norcholestenolone* de Ruzicka $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2$ (*Helv. Chim. Acta.*, 1937, **20**, 1291). Le corps isolé est identique à la *nor-cholestenolone* synthétisée de la façon suivante : l'acide oxy-3- $\Delta^{5,6}$ -cholénique est transformé en chlorure d'acide, diazoté à CH_2N_2 , la diazo-cétone obtenue est transformée par l'alcool et OAg_2 en éthylester de l'acide homo-cholénique obtenu par saponification de cet ester. On prépare le chlorure de cet acide puis par CH_2N_2 la diazocétone, transformée en chlorocétone par ClH , enfin la déshalogénéation par Zn de cette chlorocétone, conduit à la *nor-cholestenolone* acétylée. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les bromures d' α et β cholestyle; KAWASAKI T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 157-159). — Par action de Br_3P sur le cholestanol on obtient le bromure de β -cholestyle ne donnant pas la réaction de Liebermann. $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{Br}$ F. 103-104°; $[\alpha]_D^{20} = +28,7$. Le bromure de β -cholestyle donne un eutectique avec le méthyléther du cholestanol tandis qu'avec ce dernier corps le bro-

mure d' α -cholestyle donne des cristaux mixtes. Le bromure de β -cholestyle traité par le butylate de Na fournit du néocholestène ; avec le bromure α la réaction est incomplète. L' α est le dérivé *cis*, le β le *trans*. A froid Br_3P réagit sur le cholestanol pour donner le phosphite du dicholestanol ($\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{O}_2$) $_2\text{POH}$ F. 186°.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Action de l'argile acide sur les stérols VI. Formation de phénylcholestène à partir du méthyléther du cholestérol; KAWASAKI T. et YAMAMURA Z. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 159-161). — Le méthyléther du cholestérol en solution C_6H_6 chauffé avec l'argile acide donne du phénylcholestène $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{C}_6\text{H}_5$ F. 153°; *dibromure* F. 53-68°, hydrogéné catalytiquement en cyclohexylcholestane $\text{C}_{33}\text{H}_{58}$ F. 156°.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Simple transformation de la trans-déhydroandrostérone en dérivés du pregnane; RUZICKA L. et MELDAHL H. F. (*Nature*, 1938, **142**, 399). — L'acétylène se fixe sur la transdéroandrostérone pour donner l'éthynyl-17-dioxy-trans-3,17-androstène-5 qui dans $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en présence de OHg^+ et d'éther borofluoré comme catalyseur conduit à l'acétoxy-20-dioxy-trans-3,17-pregnadiène (5-20), F. 175-177°. Le dérivé monoacétylé du dérivé éthynyl précédent est acétylable de la même façon en diacétoxy-3-trans-20-oxy-17-pregnadiène-5,20, $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$, F. 191-192°. Ces deux dérivés acétoxy donnent par hydrolyse alcaline la dioxy-3-trans-17-pregnène-(5)-one-(20), $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$, F. 275-277° $[\alpha]_D^{20} = -78^\circ$ (dioxane); *oxime*, F. 245-247°; *monoacétate*, F. 270-272°.

J. E. COURTOIS.

Recherches sur les stérols XIV. Sur les céto-cyanhydrines du groupe des stérols; KUWADA S. et MIYASAKA M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 115-118). — L'isoandrostérone cyanhydrine est préparée par la même technique que la transdéroandrostérone-cyanhydrine de Kuwada, $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$, décomp. 210°, diacétate F. 144°, l'androstéronecyanhydrine est obtenue de même $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{N}$, décomp. 163°; *diacétate*, F. 183°. Ce passage par les cyanhydrines permet de séparer les 3 stérones. La cholestanonecyanhydrine $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ON}$ F. 155°, non acétylable, est plus stable en milieu alcalin que les autres cyanhydrines. Le diacétate de la trans-déhydro-androstérone-cyanhydrine traité par ICH_2Mg donne le méthyl-17- $\Delta^{5,6}$ -transandrostène-diol-3,17, F. 198°. Dans les mêmes conditions la cholestanonecyanhydrine donne deux corps vraisemblablement stéréoisomères du méthyl-3-cholestanol-3.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Recherches sur les stérols XV. Synthèse de la $\Delta^{4,5}$ -bis-nor-cholesténone-3-24; KUWADA S. et YOSIKI S. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 187-189). — L'acétate de l'acide $\Delta^{5,6}$ -cholénique est transformé en chlorure d'acide par SO_2Cl_2 et transformé en diazocétone par CH_2N_2 , $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{N}_2$, décomp. 153°. Cette diazocétone traitée par ClH donne l'acétoxy-3-chloro-25- $\Delta^{5,6}$ -bis-nor-cholesténone-24, $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Cl}$, F. 187°. Ce composé est deshalogéné en la cétone, F. 104-129°; *semicarbazone*, 194°, acétylée en $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$, F. 145-151°; *monooxime*, F. 152-155°. Cette oxy-3- $\Delta^{5,6}$ -bis-nor-cholesténone-24 possède ainsi que ses dérivés des points de fusion analogues à ceux de la *nor-cholesténone* mais par mélange ces points de fusion sont abaissés. La bisnorcholesténone traitée par le phénolate d'Al conduit à la $\Delta^{4,5}$ -bis-norcholesténone-dione-3,24, $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_2$, F. 152°; *dioxime*, décomp. 117°; *semicarbazone*, décomp. 234°.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur quelques condensations des hydrazides des acides biliaires; VANGHELOVICI M. (*C. R. Inst. Sc. Roumanie*, 1939, **3**, 15-17). — Par condensation des hydrazides des acides biliaires avec les dérivés carbonyliques, on obtient une série de dérivés bien cristallisés, à points de fusion constants : 1° Produits de

condensation de l'hydrazide de l'acide cholique avec : l'aldéhyde benzoïque F. 148°C; l'aldéhyde anisique F. 140°C; l'aldéhyde salicylique F. 160°C; l'aldéhyde cinnamique F. 150°C; le furfurole F. 145°C; l'ester acétylacétique F. 210°C; l'o-nitrobenzaldéhyde F. 135°C; la formaldéhyde F. 98°C. 2° Produits de condensation de l'acide désoxycholique avec : l'aldéhyde benzoïque F. 75°C; l'aldéhyde anisique F. 167°C; le furfurole F. 136°C; l'aldéhyde formique F. 214°C. 3° Produits de condensation de l'acide cholanique avec : l'aldéhyde benzoïque F. 146°C; l'aldéhyde formique F. 130°C. Tous ces composés sont insolubles dans l'eau.

(Français.)

G. LAPLACE.

Oxydation partielle des acides cholique et désoxycholique par CrO₃; KAZIRO K. et SHIMADA T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **249**, 220-221). — L'oxydation partielle par CrO₃ de l'acide désoxycholique donne l'acide oxy-3-céto-12-cholanique; celle de l'acide cholique : l'acide oxy-3-dicéto-7.12-cholanique, ce qui prouve que la fonction alcool secondaire en C₁₂ des acides biliaires est plus facilement oxydée que celle en C₃. Quelques acides oxycétoniques et épicholaniques furent trouvés dans la bile de différents animaux sans que l'on puisse affirmer que le processus biologique de leur formation corresponde au processus chimique.

G. VIEL.

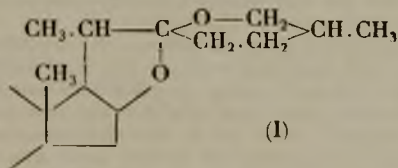
Nouvelle réaction colorée des acides cétocholiques avec le m-dinitrobenzène; KAZIRO K. et SHIMADA T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **249**, 221). — Le m-dinitrobenzène en présence de potasse donne une coloration violette avec les acides cétocholiques dont la fonction céto est en C₃.

G. VIEL.

Sur de nouveaux dérivés du méthylcholanthrène et sur quelques dérivés hétérocycliques du cholestérol; ROSSNER W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **249**, 267-274). — La nitration du méthylcholanthrène donne deux dérivés dinitrés que l'on peut séparer par la méthode chromatographique, F. 257 et 224°. L'acide cholanthrène-sulfonique aiguilles jaunes F. 240° et l'aminométhyl-cholanthrène sont sans action cancérigène. Le produit de condensation C₃₃H₄₉N de la cholestane-3-one et de la phénylhydrazine, identifié par un acide sulfonique cristallisé F. 235°, ester méthylique, F. 190°, soumis à une déshydrogénation sélénique dans différentes conditions de température et de durée de chauffage donne une série de nouveaux corps : C₂₉H₃₉N (F. 203°); C₂₁H₁₇N (F. 225°); C₃₃H₄₇N (F. 195°); C₂₉H₃₇N (F. 170°); C₂₈H₂₇N (F. 303°); Le terme final de la réaction est le méthyl-cholanthrène.

G. VIEL.

La structure de la chaîne latérale de la sarsasapogénine; MARKER R. E. et ROHRMANN E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 846-852). — L'étude de la sarsasapogénine, F. 194-196°, paraît indiquer l'existence d'un groupe spiroacétal (I) dans la chaîne latérale.



L'hydrogénation catalytique de l'acétate de sarsasapogénine F. 145°, conduit à la dihydrosarsasapogénine, C₂₇H₄₆O₃, F. 165°, bis-dinitro-3.5-benzoate, F. 220°, oxydée par CrO₃ en acide céto-3-sarsasapogénique C₂₇H₄₂O₄, F. 198°, semicarbazone, F. 180° (déc.); l'oxydation de l'acétoxy-3-dihydrosarsasapogénine conduit à l'acide sarsasapogénique C₂₇H₄₄O₄, F. 187°, ester méthylique, F. 124°. L'acétate de sarsasapogénine est bromé en un dérivé monobromé C₂₉H₄₅O₄Br, F. 208° (déc.). La

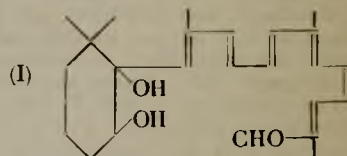
réduction de l'acétate de sarsasapogénine par l'amalgam de Zn + ClH conduit à la tétrahydrosarsasapogénine C₂₇H₄₆O₃, F. 193°, qui n'a pu être déshydratée par SO₄KH ou par Cl₂Zn, di-benzoate, F. 149°, oxydé par CrO₃ en C₂₇H₄₆O₃, F. 143°. La sarsasapogénine est isomérisée, par ClH dans l'alcool bouillant, en isosarsasapogénine, F. 185°, acétate, F. 152°, benzoate, F. 175°, dérivé bromé de l'acétate C₂₉H₄₅O₄Br, F. 170°; l'isosarsasapogénine est oxydée par CrO₃ en isosarsasapogénone, F. 188°,5, également obtenue en isomérisant la sarsasapogénone par ClH, réduite par Zn + ClH en désoxyisosarsasapogénine, F. 140°, aussi obtenue en isomérisant la désoxysarsasapogénine par ClH; l'hydrogénation catalytique de l'isosarsasapogénine donne la dihydrosarsasapogénine ci-dessus, et sa réduction par Zn amalgamé + ClH, la tétrahydrosarsasapogénine.

P. CARRÉ.

Dérivés de la sarsasapogénine, épisarsasapogénine; MARKER R. E. et ROHRMANN E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 943-944). — La sarsasapogénine est épimérisée par l'amylate de Na dans l'alcool n amylique bouillant en épi-sarsasapogénine, F. 207°, oxydée en sarsasapogénone F. 226°, ce qui montre que cette substance est un β-oxycomposé-3 du type coprostane. L'hydrogénation catalytique de la sarsasapogénone donne de l'épi dihydrosarsasapogénine, F. 136°, et une forte proportion d'épi-sarsasapogénone, tandis que la réduction de la sarsasapogénone par l'isopropylate d'Al donne un mélange d'épi-sarsasapogénine et de sarsapogénine en proportions théoriques. L'acétate d'épi-sarsapogénine a été bromé en C₂₉H₄₅O₄Br, F. 180°.

P. CARRÉ.

Dégradation partielle de l'azafrine par le permanganate de potassium; KARRER P., OBST H. et SOLMSEN U. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 451-453). — L'azafrine oxydée par MnO₄K fournit avec d'assez bons rendements, par rupture de la double liaison voisine du carboxyle, un aldéhyde auquel la nomenclature adoptée assigne le nom d'apo-1-azafrinal (I) C₂₅H₃₆O₃, aiguilles jaune orange, F. 171°, maxima d'absorption 461 mμ dans CS₂, 431 mμ dans l'éther de pétrole; oxime cristallisée se décomposant à 185°, maxima d'absorption 445 et 416 mμ dans l'éther de pétrole, 423 mμ dans l'alcool. Il est intéressant de signaler que l'ester méthylique de l'azafrine n'est que très peu attaqué par MnO₄K et ne fournit en tout cas aucun produit d'oxydation de poids moléculaire élevé.

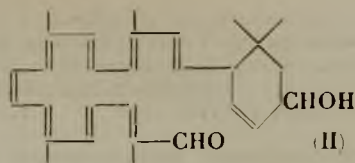
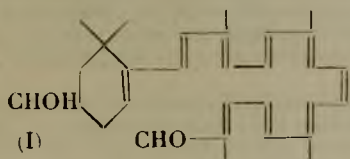


(Allemand.)

Y. MENAGER.

α-citraurine, produit de dégradation de la xanthophylle; KARRER P., KOENIG H. et SOLMSEN U. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 445-448). — De même que la dégradation oxydante de la carotène donnait l'α-apo-2-carotinal (*ibid.*, 1938, **21**, 211), la dégradation partielle de la xanthophylle dissymétrique par MnO₄K conduit presque uniquement à l'α-citraurine (I) avec des traces de β-citraurine (II). Pratiquement, la xanthophylle a été acétylée par l'anhydride acétique en présence de pyridine et l'oxydation manganique a été effectuée sur le di-acétate, la réaction étant suivie chromatographiquement. L'α-citraurine présente avec l'α-apo-2-carotinal de grandes analogies α-citraurine C₃₀H₄₀O₂, paillettes orangées brillantes, F. 153°; [α]_D²⁰ + 372° ± 25°, [α]_D¹⁸ + 328° ± 25°, [α]_D¹⁷ + 263° ± 25°, [α]_D¹⁶ + 219° ± 25°; maxima d'absorption 499 et 486 mμ dans CS₂, 470 et 440 mμ dans l'alcool; oxime, F. 148°. — β-citraurine, produit de dégradation de la zéaxanthine; KARRER P., RUEG-

GER A. et SOLMSSEN U. (*Ibid.*, p. 448-451). — L'oxydation manganique de l'acétate de zéaxanthine donne, en mélange avec d'autres produits, la β -citraurine (II), assez analogue au β -apo-4-carotinal mais dont on n'a pu isoler, même par l'intermédiaire de son oxime cris-



tallisée, que de faibles quantités. β -citraurine, poudre cristalline foncée, maxima d'absorption 489 et 523 μ dans CS_2 ; oxime F. 192-194°, maxima d'absorption 452 μ dans CS_2 , 410 μ dans l'éther de pétrole.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

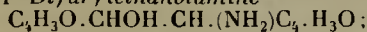
COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Emplois du furfural dans l'industrie des colorants et dans l'industrie des résines; MANGINI A. (*Chimica e industria*, 1938, 20, 690). — 27^e Congrès de la Société Italienne pour le progrès des Sciences, Bologne, 4-11 septembre 1938.

Sur quelques substances colorantes à base de furfural; DINELLI D. et MARINI G. B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, 68, 583-589). — En faisant réagir le nitrofurfural avec le pyromucate d'éthyle en solution sulfurique, il se forme deux substances colorées : une rouge F. 125° et une bleue F. 215°. Ces substances ne renferment pas d'azote. La substance rouge répond à la formule $C_{19}H_{16}O_6$. Ces substances traitées par HONa donnent les acides correspondants et leurs sels sodiques qui sont de véritables matières colorantes. La substance rouge paraît avoir la constitution d'un dérivé du trifuryl-méthane.

M. MARQUIS.

Etude d'éthanolamines à substituants furaniques; LESPAGNOL A. et VAN THIENEN (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1938, 45, 49-59). — Préparation des composés suivants : 1° *Difuryléthanolamine*

F. 104-105°; 2° *phénylfuryléthanolamines* :

F. 106-107° (furyl-1-phényl-2-hydroxy-2-amino-1-éthane) et 113° (phényl-1-furyl-2-hydroxy-2-amino-1-éthane).

E. CATELAIN.

Application du nickel de Raney à l'hydrogénation de quelques acides à noyau furanique; PAUL R. et HILLY G. (*C. R.*, 1939, 208, 359-361). — Dans la préparation des dérivés tétrahydrofuraniques par l'hydrogénation catalytique des composés furaniques, l'hydrogénolyse secondaire du noyau conduisant à des alcools et même à des carbures acycliques peut être pratiquement supprimée par l'emploi comme catalyseur du Ni-Raney à 80-100° (Karyone, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 846 et 1938, 5, 1053). Des expériences faites sur toute une série de composés furaniques à fonction acide, il ressort qu'on obtient de même uniquement le dérivé tétrahydrofuranique par l'emploi du Ni-Raney, à condition toutefois que le carboxyle soit bloqué en sel, ester ou amide. On n'a trouvé une légère hydrogénolyse du noyau que dans le cas de l'acide furfurylacrylique qui a donné un peu de propylbutyrolactone.

Y. MENAGER.

Réarrangements et scissions dans les réactions de Friedel et Crafts; GILMAN H. et TURCK J. A. V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 473-478). — La condensation du bromo-5-furoate-2 d'éthyle avec les bromures de butyle et d'acétyles plus élevés se produit avec réarrangement et avec scission, et dans chaque cas examiné, fournit du *tert*-butyl-4-bromo-5-furoate-2 d'éthyle, Eb₅: 130-142°, avec un rendement de 46 0/0 dans le cas du bromure de *n*-octadécyle; avec le bromure de *n*-amyle il se forme en outre du *tert*-butyl-5-

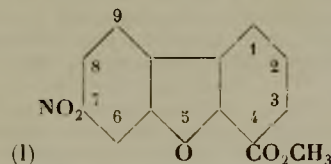
furoate-2-d'éthyle. Les influences de divers facteurs, solvants, concentration, catalyseur, ont été examinées; il est aussi montré que l'alkoylation de certains composés du furan et du benzène nécessite plus d'un équivalent de Cl_3Al .

P. CARRÉ.

Réaction de Friedel et Crafts, *n* octadécylbenzène et diacylations; GILMAN H. et TURCK J. A. V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 478-479). — Il n'a pas été constaté de réarrangement dans l'alkoylation du benzène par le bromure de *n*-octadécyle en présence de Cl_3Al , il se forme du *n*-octadécylbenzène avec un rendement de 50 0/0, lequel a aussi été obtenu par condensation de *n*-octadécyle et de C_6H_5I au moyen de Na, et par réduction de la stéarophénone au moyen de Zn amalgamé + CHI. Il n'a pas été constaté de polyacylation ni de réarrangement dans la réaction entre la stéarophénone et le chlorure de stéaroyle.

P. CARRÉ.

Sur le dibenzofuran, substitution hétéronucléaire; GILMAN H., VAN ESS M. W. et HAYES D. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 643-648). — La nitration du dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle, F. 92-94°, fournit un dérivé nitré-7 (I), F. 156-158°, et un dérivé nitré-8, F. 205-205,5, acides libres correspondants,



nitré-7 F. 260-265°, nitré-8, F. 300-305°, décarboxylés en nitro-3 et 2-dibenzofurans; puis un dérivé dinitré, F. 230-231° et un dérivé trinitré, F. 208-210°. La bromuration du dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle donne le bromo-8-dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle, F. 166-167°, acide libre F. 263-264°, décarboxylé en bromo-2-dibenzofuran. La constitution de ce dérivé bromé a été démontrée par la synthèse suivante : L'acide bromo-2-nitro-3-benzoïque est condensé avec le *p*-bromophénate de K dans l'oxyde $Br \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)(CO_2H)$, F. 167,5-168,5, réduit en amine correspondante, dont le dérivé diazoïque, traité par SO_4H_2 à 50 0/0 bouillant, fournit l'acide bromo-8-dibenzofuran-carbonique-4. Ce dérivé bromé-8 est nitré en bromo-8-nitro-7-dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle, F. 205-206° (et en dinitré F. 259,5-260,5), dont l'acide libre est décarboxylé en bromo-2-nitro-3-dibenzofuran, et qui a été transformé, par réduction et acétylation en bromo-8-acétamino-7-dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle, F. 247-247,5, lequel s'obtient aussi par bromuration de l'acétamino-7-dibenzofuran-carbonate-4 de méthyle, F. 245-246°, obtenu par réduction et acétylation de (I), ce qui démontre la constitution de (I). On a aussi préparé par synthèse le bromo-2-méthyl-4-dibenzofuran, F. 106-

106°5, par l'intermédiaire de la *phénate de bromo-4-méthyl-2-nitro-6-phényl*, F. 92-91°. Dans la préparation de l'acide dibenzofuran-carbonique par carbonatation du dibenzofuryl-Li-4, il se forme aussi de la *di-dibenzofuryl-4-cétone*, F. 172-173°.

P. CARRÉ.

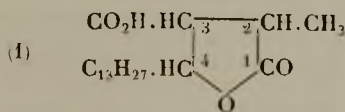
Sur le dibenzofuran, métallation de quelques dérivés; GILMAN H., CHENEY L. C. et WILLIS H. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 951-954). — La métallation du dibenzofuran non substitué, par un alcoyle-Li, se produit toujours en ortho par rapport à la liaison oxydique (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1415; 1935, **57**, 1121). La réaction du *n*-butyle-Li sur le méthoxy-4-dibenzofuran, suivie d'oxydation, fournit l'*oxy-4-méthoxy-6-dibenzofuran*, F. 111-112°, l'*oxy-3-méthoxy-4-dibenzofuran*, F. 109-110°, identique à celui obtenu à partir de l'amino-3-méthoxy-4-dibenzofuran, et du *bi-(méthoxy-6-dibenzofuryl-4)*, F. 237-238°; par action de Br sur le dérivé Li, à -10°, on a obtenu le *bromo-4-méthoxy-6-dibenzofuran*, F. 114°, le dérivé Mg de ce dernier, traité par Cl₂Cu anhydre donne le *bi-méthoxy-6-dibenzofuryl-4*, F. 237-238°, diméthylé par BrI en *bi-(oxy-6-dibenzofuryl-4)*, F. 285-286°. La carbonatation du dérivé Li formé par action du *n*-butyle Li sur le bromo-2-dibenzofuran fournit l'*acide bromo-2-dibenzofuran carbonique-4*, F. 285-286°, ester méthylique, F. 189-189°5, débromé en acide dibenzofuran-carbonique-4, F. 106-107°; la réaction du sulfate de méthyle sur le même dérivé Li donne le *bromo-2-méthyl-4-dibenzofuran*, F. 105-106°, Eb₆: 145-180°.

P. CARRÉ.

Sur le dibenzofuran, oxyamino-dérivés; GILMAN H., JACOBY A. L. et SWISLOWSKY J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 954-956). — La nitration de l'acétamino-4-dibenzofuran fournit le *nitro-3-acétamino-4-dibenzofuran*, F. 238°, hydrolysé en *nitro-3-amino-4-dibenzofuran*, F. 185-186°, réduit en *amino-3-acétamino-4-dibenzofuran*, F. 236-237°, *diacétamino-3-4-dibenzofuran*, F. 257°; la diamine est condensée avec la phénaanthraquinone en *dibenzo-tenzofuro-phénazine*, F. 277-278°. L'*oxy-4-dibenzofuran* est nitré en *nitro-3-oxy-4-dibenzofuran*, F. 193°, dérivé méthylié, F. 129°5, réduit en *amino-3-méthoxy-4-dibenzofuran*, F. 75°5, *chlorhydrate*, inf. 230°; une nitration plus avancée donne le *dinitro-3-oxy-4-dibenzofuran*, F. 225° (déc.), dérivé méthylié, F. 177°; *dinitro-oxy-2-dibenzofuran*, F. 240° (déc.). Le méthoxy-4-dibenzofuran est nitré, dans l'anhydride acétique à -15 - 20°, en *nitro-1-méthoxy-4-dibenzofuran*, F. 155°, réduit en *amino-1...*, F. 104°; *nitro-1-éthoxy-4-dibenzofuran*, F. 135-135°5, *amino-1...*, F. 91°, dérivé acétylé, F. 218°5; *diéthyl-amino-3-dibenzofuran*, F. 18°.

P. CARRÉ.

Sur la constitution de l'acide nephromopsinique; ASANO M. et AZUMI T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 35-39). — La saponification du nephromopsinate de méthyle par HOK alcoolique ne régénère pas l'acide nephromopsinique, mais l'*acide dihydro-1-protolichestérinique* (I), F. 102-103°5. Un essai dans cette



série a donné les résultats suivants: le *pélargonoyl- α -étate d'éthyle*, Eb₁₆: 149-151°, est condensé avec l' α -bromopropionate d'éthyle en *α -méthyl- α -pélargonoyl-succinate d'éthyle*, Eb₃: 158-162°, dont la réduction par l'amalgame de Na a donné de l'*acide α -méthyl- γ -cétolaurique*, F. 62-63°, *semicarbazone*, F. 125-126°5 et de l'*acide α -méthyl- γ -octylpararonique*, F. 112-114°, l'ester de ce dernier a été réduit en *acide α -méthyl- α -nonyli-*

dène-succinique, F. 132-134°. Le myristinoylacétate d'éthyle a été transformé, par la méthode de Bouveault et Bongert (*Bull.*, 1902, **27**, 1088), en *tridécy-6-myristinoyl-3-pyrone*, F. 85°5-87°, réduite par III en *altri-décylpyrone* C₃₁H₅₀O₂, F. 65-66°. Le méthyl- α -myristinoyl-succinate d'éthyle a été réduit par l'amalgame de Na en *acide α -méthyl- γ -tridécy-pararonique*, F. 13-136°. On a aussi isolé, dans les préparations ci-dessus, de l'*octyl-6-pélargonoyl-3-pyrone*, F. 70-71°.

P. CARRÉ.

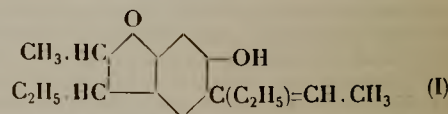
Sur la cyclisation furanique par déshydratation des dicétones-1,4; KLEINFELLER H. et THOMMSDORFF H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 256-262). — La *diphényl-1,3-dibenzoyl-4,4-butanedione-1,2*, C₆H₅-CO-CO-CH(C₆H₅)-CH(CO-C₆H₅)₂, F. 138°, obtenue par action du dibenzoylméthane sodé sur le phénylbromobenzylglyoxal, n'a pu être cyclisée en dérivé correspondant du furan; elle est condensée avec l'*o*-phénylène-diamine en *phényl-2-[α -phényl- β - β -dibenzoyl-éthyl]-3-quinoxaline* C₂₆H₂₆O₂N₂, F. 176°, hydrolysée par la baryte en *phényl-2-[α -phényl- β -benzoyl-éthyl]-quinoxaline*, F. 148°; le phénylbromobenzylglyoxal a été condensé avec l'*o*-phénylène-diamine en *phényl-2-bromobenzyl-3-quinoxaline*, F. 109-110°. La *diphényl-1,3-dibenzoyl-4,4-butanone-2* C₆H₅-CH₂-CO-CH(C₆H₅)-CH(CO-C₆H₅)₂, F. 138°, obtenue par condensation du dibenzoylméthane sodé avec la monobromodibenzoylcétone, est déshydratée et cyclisée par ClH dans l'acide acétique bouillant, en *benzoyl-3-triphényl-1,2,4-cyclopentène-1-one-5*, F. 192°, ne formant pas d'hydrazone ni de phénylhydrazone. L'action de I sur le dérivé sodé de la dibenzylcétone fournit du *bis-phénylacétyl-1,2-diphényl-1,2-éthylène*, F. 196-197°, et de la *benzyl-2-triphényl-1,3,4-cyclopentène-1-one-5*, F. 147-148°; cette dernière s'obtient aussi par l'action de la monobromodibenzylcétone sur la dibenzylcétone sodée. La dibenzylcétone, chauffée avec C₂H₅ONa dans l'alcool, donne le *dibenzyl-1,1-phényl-2-phénylacétyl-2-éthylène* C₆H₅CH₂-CO-C(C₆H₅)=C(CH₃-C₆H₅)₂, masse résineuse, Eb₉: 220-240°. La benzoyltriphénylcyclopentène, traitée par NO₃H concentré, donne un dérivé nitré C₃₀H₂₀O₈N₂, déc. à 120°; l'oxydation de la benzoyltriphénylcyclopentène par MnO₄K donne de l'acide benzoïque et une substance qui, avec l'hydrazine, fournit l'hydrazone de la *benzoyl-6-diphényl-3,5-dihydroxyridazine*, déc. à 160-170°.

P. CARRÉ.

Structure d'un produit de condensation de la méthyl-5-coumarone; BAKER W. et BANKS R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 279-280). — La méthyl-5-coumarone, traitée par Na dans l'éthyle, fournit un produit bimoléculaire, le *diméthyl-5,5'-divoumaronyl-2,3'*, isolé sous la forme de son dérivé *acétylé-3*, F. 127°; ce dernier, traité par ClH dans l'acide acétique donne un trimère (C₉H₆O)₃, F. > 440° en se sublimant, très stable, et qui doit être le *s-tris-méthyl-5-coumarono-2,3-benzène*.

P. CARRÉ.

Alcoylation multiple simultanée des phénols, synthèse d'un coumarane phénolique par condensation de la diéthylcétone avec la résorcine; NIEDERL J. B. et NIEDERL B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 348-350). — La condensation de la diéthylcétone avec la résorcine, par ClH dans l'acide acétique bouillant, fournit l'*oxy-6-méthyl-2-éthyl-3-(étho-1'-propène-1'-yl)-5'-coumarane* (I), F. 134-135°, acétate, F. 42°.

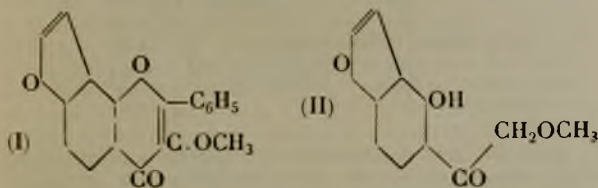


Eb₄: 158°, *phényluréthane*, F. 155-156°, *tribromure*

$C_{16}H_{21}O_2Br_3$, F. 165°, *dibromure* de l'acétate $C_{18}H_{24}O_3Br_2$, F. 168-170°.

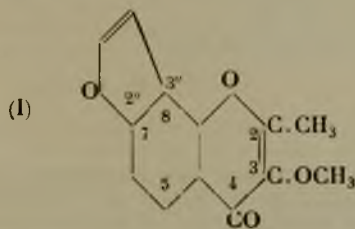
P. CARRÉ.

Constitution de la Karanjine des racines de *Pongamia glabra* vent.; MANJUNATH B. L., SEETHARAMIAH A. et SIDDAPPA S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 93-96). — La *Karanjine* $C_{19}H_{13}O_4$, F. 158°5, *dérivé acétylé*, F. 177°, répond à la constitution (I). Elle est



déméthylée par IH en un furanoflavanol $C_{17}H_{10}O_4$, F. 199-200°. Chauffée avec HOK alcoolique, elle donne de l'acide benzoïque, la *phénolcétone* (II), F. 96°, éther méthylique F. 87°, et une petite quantité de l'acide correspondant $C_9H_6O_4$ (CO_2H à la place de $CO.CH_2OCH_3$), F. 218° (déc.). L'oxydation de l'acide ($C_9H_6O_4$) par H_2O_2 en milieu alcalin fournit l'acide *furan-dicarbonique-2.3.*, F. 218°, éther diméthylque, F. 33-34°; l'ozonolyse du même acide donne l'acide dioxy-2.4-formyl-3-benzoïque, F. 190°, et sa décarboxylation donne l'oxy-4-coumarone. La *phénolcétone* (II), chauffée avec l'anhydride benzoïque et le benzoate de Na régénère (I). P. CARRÉ.

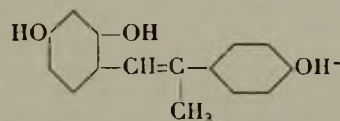
Synthèses de furanochromones et de furanoflavones; MANJUNATH B. L. et SEETHARAMIAH A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 97-100). — La *phénolcétone* obtenue par dégradation de la *karanjine* (I du mémoire précédent) a été condensée : avec l'anhydride acétique et l'acétate de Na en méthoxy-3-méthyl-2-furano-2^u.3^u.7.8-chromone (I), F. 154°5, déméthylé par IH en mé-



thyl-2-(furano-2^u.3^u.7.8-chromonol), $C_{12}H_8O_4$, F. 240-242°; avec l'anhydride cinnamique et le cinnamate de Na en méthoxy-3-styryl-2-(furano-2^u.3^u.7.8-chromone), F. 173°, déméthylé et réduit par IH en β -phénéthyl-2-furanochromonol $C_{19}H_{14}O_4$, F. 154-156°; avec l'anhydride anisique et l'anisate de Na en diméthoxy-3.4-furanoflavone, F. 166-168°, transformé par IH en oxy-4-furanoflavonol, F. 271-282° (déc.), *dérivé acétylé*, F. 164-166°; avec l'anhydride vérratrique et le vérratrate de Na en triméthoxy-3.3'.4'-furanoflavone, F. 181°, transformé par IH en dioxy-3.4'-furanoflavonol, F. 282-299°, *dérivé acétylé*, F. 176-178°; et avec l'anhydride triméthylgallique et le triméthylgallate de Na en tétraméthoxy-3.3'.4'.5'-furanoflavone, F. 158-159°, puis en trioxy-3'.4'.5'-furanoflavonol, déc. à 315°, *dérivé acétylé*, F. 234-236° (déc.). P. CARRÉ.

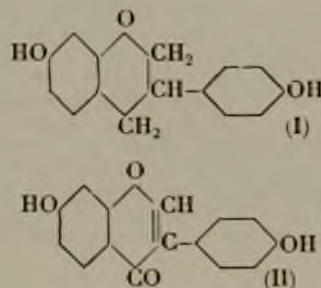
Sur la constitution de l'équol; WESSELY F., HIRSCHL H., SCHLÖGL-PETZIVAL G. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 215-228). — On purifie l'équol $C_{15}H_{14}O_3$ (Marrian, *Biochem. J.*, 1935, **29**, 1586), par cristallisation dans l'alcool, F. 192° [α]_D = -15°.12 *Éther diméthylque*, F. 92°. *Dérivé acétylé*, F. 128°. La fusion alcaline vers 210-240°, permet d'isoler un composé F. 162°, $C_{15}H_{14}O_3$

(A), contenant trois hydroxyles, *éther méthylique* F. 103°5, *dérivé acétylé*, F. 102°. Ce composé possède une double liaison dont la saturation donne un produit incristallisable, F. 158°. Par ozonisation de A, sous forme d'éther méthylique, on a caractérisé l'acide diméthoxy-2.4-benzoïque et de la *p* méthoxy-acétophène. On a réalisé la synthèse de A de la manière suivante : on prépare la dioxy-2.4-phényl-oxy-4' benzyl-cétone à partir de résorcine et de cyanure de *p*-oxy-benzile. L'éther diméthylque F. 79.82°, conduit par IC_2H_5 et l'alcoolate de Na à la diméthoxy-2.4-phényl-méthoxy-4'-méthyl-benzyl-cétone directement réduite par l'isopropylate d'Al en carbinol qui est déshydraté et fournit ainsi un produit identique à A dont la constitution est ainsi la suivante :



H. WAHL.

La constitution de l'équol; WESSELY F. et PRILLINGER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 629-633). — Il est montré que l'équol de Marrian (*Biochem. J.*, 1932, **26**, 1227; 1935, **29**, 1586) a pour constitution (I). Son



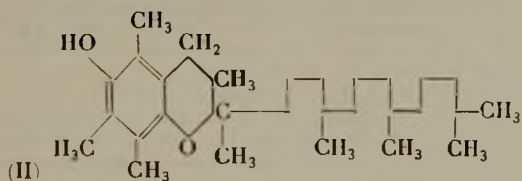
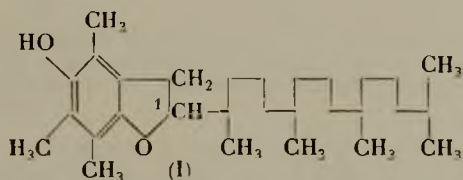
dérivé diméthylé, F. 116°, et son *dérivé diacétylé*, F. 128°, sont en effet identiques à ceux obtenus à partir du produit d'hydrogénation catalytique de la daidzéine (II). P. CARRÉ.

Identification de l'équol à l'hydroxy-7-(hydroxy-4'-phényl)-3-chromane et synthèse de l'éther méthylique de l'équol racémique; ANDERSON E. L. et MARRIAN G. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 649-656). — Les travaux antérieurs des auteurs ainsi que ceux de Wessely F., Hirschel H., Schlögl-Petzival G. et Prillinger F. (*Monatsh. Chem.*, 1938, **71**, 215) avaient montré que l'équol isolé par Marrian et Haslewood des urines de Jument gravidé pouvait être l'hydroxy-7-(hydroxy-4'-phényl)-3-chromane. Pour le prouver, on a synthétisé l'éther diméthylque de ce produit. On est parti du *p*-méthoxyphénylacétonitrile qu'on a condensé avec l'éther monométhylque du résorcinol suivant la méthode de Baker W. et Robinson R. (*J. Chem. Soc.*, 1929, p. 152), ce qui a fourni l'hydroxy-2-méthoxyphényl-4-*p*-méthoxybenzylcétone $C_{16}H_{16}O_4$; cristaux (CH_2O) F. 102°5-104° qui, traitée par le formiate d'éthyle en présence de Na suivant Mahal H. S., Rai H. S. et Kenkaraman K. (*J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1120) conduit à la diméthoxy-7.4'-isoflavone $C_{17}H_{14}O_4$; cristaux (acétone), F. 158-159°. Ce dérivé est résistant à l'hydrogénation par l'amalgame de Na ou par H_2 en présence d' O_2Pt en milieu alcoolique neutre. En revanche, en milieu acétique, il est hydrogénable par H_2 en présence d' O_2Pt et donne la diméthoxy-7.4'-dihydro-2.3'-isoflavone $C_{17}H_{16}O_4$ prismes (C_7H_6O), F. 125°5-126° qui peut être réduite par la méthode de Clemmensen en méthoxy-7-(4'-méthoxyphényl)-3-chromane $C_{17}H_{18}O_3$

cristaux blancs (CH_4O), F. 112°, 5-114° avec suintement à 111°. Ce produit est identique à celui obtenu dans la réduction par la même méthode de la substance formée dans l'oxydation chromique de l'éther méthylique de l'équol $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$, cristaux blancs (CH_4O), F. 120°, 5-121°, 5 après suintement à 119°, $[\alpha]_D^{25} = -88,7$ (CHCl_3), dont la réduction entraîne la racémisation. On en conclut que l'éther méthylique de l'équol est bien l'hydroxy-7-(hydroxy-4-phényl)-3-chromane.

R. TRUHAUT.

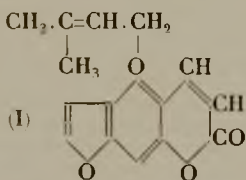
α -tocophérol; KARRER P., FRITZSCHE H., RINGIER B. H. et SALOMON H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 520-525). — Comme suite à une précédente publication sur la constitution de l' α -tocophérol (*ibid.*, 1938, **21**, 309), des recherches physico-chimiques ont été entreprises pour décider entre les deux structures coumaranique et chromanique possibles. On a trouvé que la triméthylhydroquinone et le bromure de phytyle se condensent directement et presque quantitativement en présence de Cl_2Zn anhydre en donnant l'un ou l'autre des produits (I) ou (II) de formule $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$. L'analyse, le spectre d'absorption et le pouvoir réducteur énergique vis-à-vis de NO_3Ag du produit de condensation correspondent exactement à ceux de l' α -tocophérol. Le nitrophényluréthane fond à 131° comme celui de l' α -tocophérol et le mélange ne manifeste aucune dépression du point de fusion. Par contre, l'allophanate et le dinitro-2.4-benzoate du produit synthétique fondent respectivement 14° plus haut et 24° plus bas que ceux de l' α -tocophérol; les points de fusion des mélanges ne sont pas en dépression mais intermédiaires entre ceux des deux dérivés. Selon les auteurs, le produit de synthèse doit être le *d.l.*- α -tocophérol, racémique par rapport au C en 1 de la chaîne hétérocyclique, tandis que l' α -tocophérol représente la forme active correspondante. Il est extrêmement probable que la structure est la structure coumaranique (I), puisqu'il est bien connu que les coumaranes se forment par cyclisation des combinaisons α -oxy-allylés.



(Allemand.)

Y. MENAGER.

Synthèse de l'isoimperatorine et de l'oxypeucédanine; SPÄTH E. et DOBROVOLNY E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 52-53). — La synthèse de l'isoimperatorine (I), F. 108-109°, a été réalisée par conden-

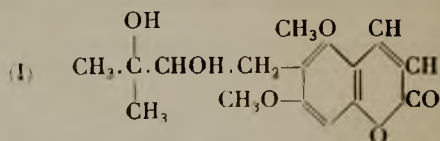


sation du bromure de prenyle avec le dérivé sodé du bergaptol dont la synthèse totale a déjà été effectuée.

L'oxydation de (I) par l'acide perbenzoïque fournit l'oxypeucédanine.

P. CARRÉ.

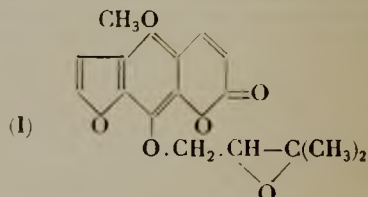
La structure de la toddalolactone; SPÄTH E., DEY B. B. et TYRAY E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, **72**, 53, 56). — Les recherches suivantes montrent que la toddalolactone a pour constitution (I). Le trioxy-2.4.6-toluène



F. 212-214°, est condensé avec l'acide malique, par SO_4H_2 concentré, à 115°, puis méthyly par le diazométhane en diméthoxy-5.7-méthyl-8-coumarine, F. 188-190°, et diméthoxy-5.7-méthyl-6-coumarine, F. 132-133°; cette dernière, traitée par HONa et le sulfate d'éthyle fournit l'acide diméthoxy-2.4-éthoxy-6-méthyl-3-cinnamique, qui est oxydé par MnO_4K , puis estérifié par le diazométhane en diméthoxy-2.4-éthoxy-6-benzène-dicarbonat-1.3 de méthyle, F. 89-90°, identique au produit obtenu par dégradation de la toddalolactone. La diméthoxy-5.7-méthyl-8-coumarine a été transformée de même en diméthoxy-4.6-éthoxy-2-benzène-dicarbonat-1.3 de méthyle, F. 125-126°.

P. CARRÉ.

Sur les constituants de la racine d'Angelica glabra Makino; NOGUCHI T. et KAWANAMI M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 483-489). — Il est montré que le byak-angelicol $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 106°, retiré de la racine d'*Angelica glabra Makino* (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 1428), répond à la constitution (I). Sa



réduction par l'amalgame de Na donne $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$, F. 152°; l'oxydation de ce dernier par NO_3H ($D=1,4$) donne de l'acide succinique qui ne se trouve pas parmi les produits d'oxydation de (I) dans les mêmes conditions. L'oxydation de (I) par H_2O_2 fournit de l'acide furan-dicarbonique-2.3, F. 221°. Chauffé dans l'acide acétique + SO_3H_2 , (I) est scindé avec formation de méthoxy-5-oxy-8-psoralène, F. 212°, monoacétate, F. 180°, méthyly par CH_3N_2 en isopimpinelline, F. 150°, éthyly en méthoxy-5-éthoxy-8-psoralène, F. 140-141°. Chauffé avec P_2O_5 dans le toluène (I) est transformé en anhydro-byak-angelicine $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$ [$\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ à la place de la chaîne époxy], F. 107°; (I) est hydraté par l'acide oxalique à 10/0 en byak-angelicine



à la place de la chaîne époxy), F. 117-118°, diacétate, F. 118-119°. L'oxydation de (I) par CrO_3 donne de la bergaptènequinone, déc. à 250°, et de l'acétone, puis de l'acide byak-angelicinique, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7$, F. 227°, dont l'ester méthylique, F. 167°, a été reproduit par condensation du chloracétate de méthyle avec le dérivé sodé du méthoxy-5-oxy-8-psoralène. (I) forme un chlorhydrate $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Cl}$, F. 145°. (I), chauffé avec HOK alcoolique à 100/0, donne l'acide iso-byak-angelicolique $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_6(\text{OCH}_3)$, F. 220°, ester méthylique, F. 125°, monoacétate, F. 200°; cet acide est réduit par l'amalgame de Na en acide dihydro-iso-byak-angelicolique, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7$, F. 152°, acétate, F. 120°.

P. CARRÉ.

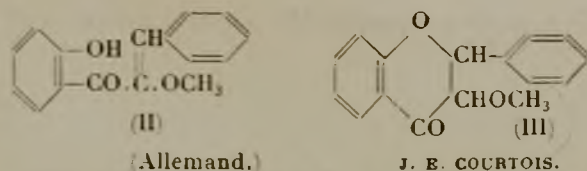
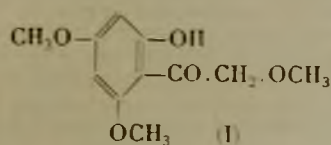
Composés hétérocycliques. IX. Coumarine des résacétophénone substituées et de l'acétylacétate d'éthyle; DESAI R. D. et EKHLAS M. (*Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, **8 A**, 567-577). — Etude de la condensation de l'ester acétylacétique avec les résacétophénone substituées en présence d'oxychlorure de phosphore. Les condensations se produisant avec l'éthyl-résacétophénone, l'orcacétophénone, la respropionophénone, la resbutyrophénone, la benzoyl-4-résorcionine et la gallacétophénone donnent naissance aux dérivés des hydroxy-7-méthyl-4-coumarines. La bromorésacétophénone, la carboxy-méthyl- β -résacétophénone, la diacétyl-2,4-résorcionine et la diacétyl-4,6-résorcionine ne réagissent en aucun cas avec l'acétylacétate d'éthyle. Les acétyl-4, propionyl-4 et butyryl-4- α -naphthols conduisent au méthyl-4- α -naphthyl-1,2-pyrone. La condensation du dihydroxy-2,4-éthyl-5-benzoate de méthyle avec l'ester acétique produit l'hydroxy-5-éthyl-8-méthyl-4-coumarine.

G. LAPLACE.

Sur les coumarino- α -pyrones; SPÄTH E. et LÖW P. H. (*Monatsh.*, 1938, **71**, 365-372). — On propose les termes de dicoumarine linéaire ou coumarine 6,7- α pyrone et de dicoumarine angulaire ou coumarine 7,8- α pyrone pour désigner les produits de condensation d'un cycle benzénique avec 2 cycles α -pyroniques. On montre que le produit F. 245-250° obtenu par Sen et Chakravarti (*J. Indian Chem. Soc.*, 1929, **6**, 793) en traitant l'ombelliférone par l'acide maléique est un mélange des 2 dicoumarines qu'on peut séparer par CHCl_3 . La 1^{re} fond à 342° et se sublime à 170-190° sous 0,005 mm., la 2^e, F. 270°. On réalise la synthèse de ce produit. Le dioxy-2,4-benzaldéhyde est transformé par CHCl_3 et HONa en résorcine dialdéhyde-2,4 et celui-ci est condensé avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{O}$ d'où une dilactone, F. 270° identique au 2^e produit ci-dessus. On l'obtient aussi en appliquant la réaction de Perkin à l'ombelliférone aldéhyde. On confirme les résultats synthétiques par fusion alcaline du 1^{er} produit après méthylation par $\text{SO}_4 \text{CH}_3$, puis oxydation qui donne l'acide diméthoxy-4,6-benzène-dicarbonique-1,3 dont l'éther méthylique, F. 152-153°.

H. WAHL.

Recherches sur les dérivés oxy-3-flavoniques I. Sur une nouvelle synthèse de dérivés de l'oxy-3 flavanone; KIMURA Y. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 123-127). — Une solution $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ d'oxy-2-diméthoxy-4,6- ω -méthoxyacétophénone (I) est condensée en milieu HONa avec divers aldéhydes : anisique, vératricque, triméthoxygallique et pipéronal; il se forme des dérivés oxy-2- α -méthoxychalconiques cristallins (II). Ces cristaux sont dissous dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{ClH}$; chauffés, ils donnent les dérivés oxy-3-flavanoniques (III), cette cyclisation se produit par chauffage avec ClH dilué. Oxy-2-triméthoxy-4,6,4'- α -méthoxychalcone $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$, F. 121°; oxy-2-tétraméthoxy-4,6,3',4'- α -méthoxychalcone, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_8$, F. 117°; oxy-2-pentaméthoxy-4,6,3',4'- α -méthoxychalcone, $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_8$, F. 146°; oxy-2-diméthoxy-4,6-méthylènedioxy-3',4'- α -méthoxychalcone, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$, F. 112-113°; triméthoxy-5,7,4'-oxy-3-flavanone, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 158-159°; tétraméthoxy-5,7,3',4'-oxy-3-flavanone, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, F. 176°; pentaméthoxy-5,7,3',4'-oxy-3-flavanone, $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_6$, F. 168-169°; diméthoxy-5,7-méthylènedioxy-3',4'-oxy-3-flavanone, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 142°. Ces oxyflavanones ne se colorent pas par le phloroglucinol ClH :



Solvates cristallisés de la déguéline inactive; GOODHUE L. D. et HALLER H. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 486-488). — La déguéline cristallise dans CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 et $\text{CH}_2\text{Br}:\text{CH}_2\text{Br}$, avec 1 molécule de solvant pour 1 molécule de déguéline, et dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ et l'aldéhyde benzoïque avec 1 molécule de solvant pour 2 de déguéline.

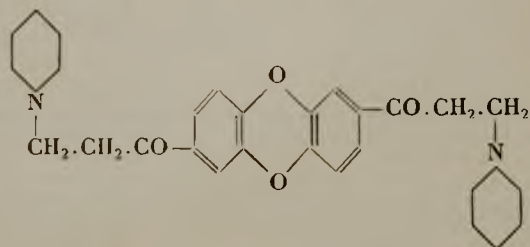
P. CARRÉ.

L'hydrogénation-cracking de l'oxyde de diphenylène et de quelques substances apparentées; HALL C. C. et CAWLEY C. M. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 7-13). — L'oxyde de diphenylène (I) est assez stable à 450° quand il est soumis à une pression élevée de H_2 (200 atm.) en présence d'un catalyseur à M_2O_3 supporté sur C mais à 500°, il est rapidement hydrogéné. (I) est moins stable en présence de M_2S_2 granulé. Mêmes observations pour le biphenyle. L'hydroxy-2-biphenyle est beaucoup moins stable que les corps cités plus haut et il se comporte comme un homologue de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Aux basses températures, l'oxyde de diphenylène est hydrogéné avec rupture simultanée du noyau hétérogène et donne naissance à de l'*o*-cyclohexylphénol, aiguilles soyeuses (H_2O), F. 56°, probablement accompagné de phényl-2-cyclohexanol. Ces corps sont rapidement hydrogénés en phénylcyclohexane, Eb.: 237°, $d_4^{25} = 0,947$, $n_D^{20} = 1,526$. Aux températures élevées, il y a d'abord formation d'hydroxy-2-biphenyle qui est partiellement désoxygéné en biphenyle et partiellement hydrogéné en phénylcyclohexanol qui est transformé en phénylcyclohexane. Ce dernier corps est scindé en $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{cyclohexane}$, même aux températures peu élevées; il est également hydrogéné en bicyclohexyle qui est partiellement isomérisé et partiellement décomposé en cyclohexane. L'hydrogénation-cracking du dihydroxy-2,2-biphenyle fournit de l'oxyde de diphenylène et de l'hydroxy-2-biphenyle dont les produits de réaction ont été étudiés plus haut.

L. SAUVÉ.

Synthèse de l'acide méthoxy-6 diphenyléther-diacétique-3,4; TOMITA M., SATOMI M. et IKEDA T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 127-130). — Le méthoxy-6-diphenylether-dialdéhyde-3,4' est transformé par la réaction de Rosenmund en chlorure d'acide dicarbonique, ce dernier traité par CH_3N_2 donne la diazocétone correspondante, N est éliminé par chauffage avec $\text{NO}_3\text{Ag} - \text{NH}_3$. Il se forme un amide-acide, décomposé par HOK alcoolique en acide diphenylétherdiacétique. On peut également préparer le dérivé chloré initial par action de Cl_3P sur l'acide méthoxy-6 diphenylétherdicarbonique-3,4'. Méthoxy-6-diphenyléther-3,4'-diazocétone F. 135°; diamide acétique, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, F. 194°; acide diacétique, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 173°; diéthylester du dérivé diacétique, Eb._{0,05}: 250°. — **Synthèse de dérivés du dioxyde de diphenylène XIII.** l'(α -oxy- γ -pipéridylpropyl)-2,6-dioxyde de diphenylène; TOMITA M. (*Ibid.*, 130-132). — Le diacétyl-2,6-dioxyde de diphenylène en solution dans l'alcool amylique est condensé avec le paraformaldéhyde et le ClH de pipéridine il se forme le di(α -oxy- γ -pipéridylpropyl)-2,6-dioxyde de diphenylène (formule), F. 138°. Par condensation de 2 molécules de chlorure de β -chloropropionyle avec le dioxyde de diphenylène en présence de Cl_3Al on obtient le di(α -oxy- γ -chloropropyl)-2,6-dioxyde de diphenylène, F. 211°, transformé par la pipéridine en amino-cétone F. 138° identique à l'oxopipéridylpropyl-dioxyde précédent. Par réduction catalytique ce corps est décomposé en dipropionyl-2,6-dioxyde de diphé-

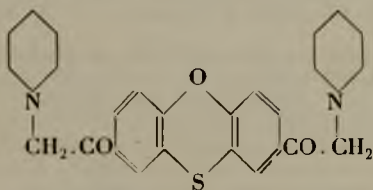
nylène et di-(α -oxy- γ -pipéridyl-propyl)-2.6-dioxyde de diphenylène :



XIV). — Sur quelques α -oxo- β -pipéridyl-alcoyl-dioxydes de diphenylène; TOMITA M (*Ibid.*, 133-136). — Par action de deux molécules d'haloïde d'acide gras α halogéné sur le dioxyde de diphenylène, il se forme les di-(α -oxo- β -halogénoalcoyl)-2.6-dioxydes de diphenylène, combinées avec la pyridine avec élimination de l'halogène en β et fixation de la base à cette place; par réduction ultérieure à l'amalgame de Na le dérivé oxo est réduit en dérivé oxy. Ces divers corps se colorent en bleu par SO_4H_2 nitreux. Groupes alcoyls utilisés : propyl, isovaléryl, isobutyryl. Préparation par la même technique de di-(α -oxy- β -pipéridyléthyl)-3.7-diméthyl-2.6-dioxyde de diphenylène.

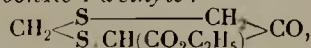
(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Synthèse de dérivés de la phénoxthine I. Synthèse de la di-(α -oxy- β -pipéridyléthyl)-phénoxthine et la réaction de Friedel et Crafts sur la phénoxthine; TOMITA M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, 58, 136-139). — $\text{BrC}_2\text{H}_5\text{Mg}$ réagit sur la bromo-3-phénoxthine pour donner un magnésien qui par action de CO_2 donne l'acide phénoxthine carbonique-3, F. 260°. 2 molécules de chlorure de chloracétyle se condensent à la phénoxthine en présence de Cl_3Al pour donner la di-(β -chloracétyle)-3.6-phénoxthine, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ F. 193°, par action de la pipéridine cette base élimine et remplace l'halogène en β : di-(β -pipéridyl-acétyle)-3.6-phénoxthine (formule), F. 105° réductible en dérivé α -oxy- β -pipéridyléthyl. F. 103° :



(Allemand.) J. E. COURTOIS.

La self condensation du méthylène-bis-thioacétate d'éthyle, nouvelle méthode de préparation des dérivés du dithian-1 3; CHALLENGER F. et MILLER S. A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 347-348). — Le méthylène-bis-thioacétate d'éthyle $\text{CH}_2(\text{S}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$, se condense sur lui-même par $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, en dithian-1.3-one-5-carbonate-4 d'éthyle :

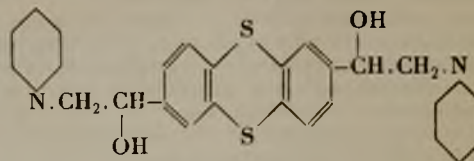


F. 62°, dinitro-2.4-phénylhydrazone, F. 147°; ce composé est hydrolysé par $\text{HO}Na$ 2 n en régénérant l'acide méthylène-bis--thioacétique.

P. CARRÉ.

Les dérivés du thianthréne I. Synthèse du di-(α -oxy- β -pipéridyl-éthyl)-2.6-thianthréne; la réaction de Friedel et Crafts sur le thianthréne; TOMITA M. (*J. Pharm. Soc. Japan.*, 58, 139-141). — Le chlorure de chloracétyle est condensé avec le thianthréne en présence de Cl_3Al ; le dérivé 2.6 chloracétyle fixe à la place de ses 2 Cl, 2 pipéridyles, par action de la pipéridine : di-(β -pipéridyl-acétyle)-2.6-thianthréne

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. F. 129°, réductible par l'amalgame de Na en dérivé α -oxy. F. 141° (formule). Le di- β -choracétyle-



thianthréne est oxydable par CrO_3 en acide thianthréne disulfone dicarbonique-2.6, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$ F. > 300°, diméthylester, F. 202°. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur les halogénures de biphenyl-sélénium et sur un nouveau mode de formation du sélénure de diphenylène; BEHAGHEL O. et HOFMANN K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 582-593). — La réaction du sélénocyanure de K sur le diazoïque de l' amino-2-biphenylène fournit l'o-sélénocyanure de biphenylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{SeCN})^{(2)}$, huile, Eb_{15} : 200-202°, lequel, chauffé avec NH_3 alcoolique, donne le disélénure de di-biphenylène-2.2 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Se}_2$, F. 77-78°; ce dernier est transformé par les halogènes en tribromure d'o-biphenylène-Se $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeBr}_3$, F. 128°, et en trichlorure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCl}_3$, F. 140-150° (déc.), hydrolysés en acide o-biphenyl-sélénique $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeO}_3(\text{OH})$, F. 128°. Le trichlorure et le tribromure précédents, traités par HOK à 25 0/0 dans CH_4O , donnent le sélénure de diphenylène

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeC}_6\text{H}_5$, F. 78-79°, lequel a aussi été préparé à partir du sélénure de phénylène et d'o-nitrophénylène, F. 91°, par l'intermédiaire du sélénure de phénylène et d'o-aminophénylène, Eb_{15} : 209-211°, et de son diazoïque. Les trihalogénures ci-dessus, chauffés dans un solvant perdent une molécule d'hydracide et donnent

les dihalogénures de diphenylène-Se, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$,

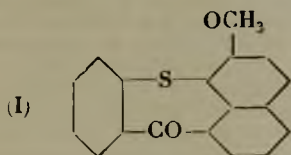
F. 136-137°, et $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_2\text{C}_6\text{H}_5$, F. 130-131°; ce dernier chauffé au-dessous de son P. F. perd BrH et donne

le bromo-3-diphenylène-Se, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeC}_6\text{H}_3\text{Br}$, F. 95-96°. L' amino-4-biphenylène a été transformé en sélénocyanure-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4(\text{SeCN})^{(4)}$, F. 94°, lequel chauffé avec NH_3 alcoolique donne le disélénure de di-diphenylène-4.4' $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Se}_2$, F. 184°; ce dernier, traité par Cl et par Br , fournit le trichlorure de p-biphenylène-Se $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCl}_3$, F. 162-164°, et le tribromure..., F. 126°, hydrolysés en acide p-biphenylsélénique, F. 165°; ces trihalogénures, traités dans CHCl_3 par la quantité théorique d'acétone pour prendre Cl_2 donnent le chlorure de p-biphenylène-Se $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCl}$, F. 120-122°, et le bromure..., F. 165-166°. La déc. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SeCl}_3$ par la chaleur donne Cl_2Se , du chloro-4-biphenylène; le mélange provenant de la déc., traité par le diméthylaniline donne du sélénure de p,p'-tétraméthyl-diaminodiphenylène $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Se}$, F. 121°, et Se . On a aussi préparé l'o-sélénocyanure d'éthylphénylène $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SeCN})$, huile; le tribromure d'o-éthylphénylène-Se, F. 118-121°, et l'acide o-éthylphénylsélénique $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SeOOH})$, F. 124°.

P. CARRÉ.

Sur de nouveaux systèmes cycliques. V. Synthèse de méthoxy-2-phénylène-1.8-naphtylène-cétone; KNAPP W. (*Monatsh.*, 1938, 71, 440-443). — On a condensé l'acide o-mercaptobenzoïque avec le méthoxy-2-bromo-1-naphtalène au sein de l'alcool amylique et obtenu l'acide phényl-thio-(méthoxy-2-naphtalène-1)-o-carbonique, F. 226-228° (A). Avec le bromo-1-naphtalène, la condensation se fait moins bien et donne l'acide phényl-thio- α -naphtyl-o-carbonique F. 213-215°, au contraire le bromo-1-méthyl-2-naphtalène ne réagit

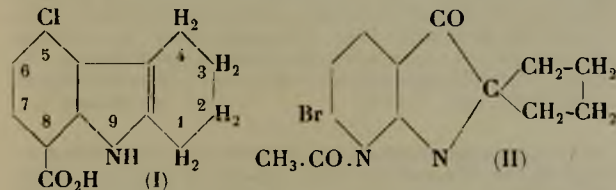
pas. L'acide A se cyclise par action de P_2O_5 et donne un composé F. 184-185° qui doit être le composé hétérocyclique de formule I ou *sulfure de méthoxy-2-phénylène 1.8-naphtylène-cétone* (rendement 30 0/0). L'acide



non méthoxylé en 2 traité aussi bien par Cl_3Al que par P_2O_5 fournit au contraire la *benzo-3.4-thioanthane*, F. 193-194° (rendement 50 0/0).
H. WAHL.

Sur les produits d'oxydation des amines pyrroliques. I; AJELLO T. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 602-608). — L'aminotriphénylpyrrole a été obtenu en traitant l'isonitrosotriphénylpyrrole dans l'alcool par la poudre de Al en présence de HOK à 30 0/0. On a étudié l'oxydation de ce composé par Cl_3Fe , CrO_3 et H_2O_2 en milieu acide par $Fe(CN_6)K_3$ en milieu alcalin et PbO_2 en milieu neutre. En milieu acide il se forme toujours de la triphénylpyrrolénine-hydroxylamine. D'autres produits non identifiés ont été obtenus dans ces oxydations.
M. MARQUIS.

Problèmes de structure dans le groupe de l'indole, composés halogénés; PLANT S. G. P. et WILSON A. E. J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 237-239). — L'acide *chloro-5-tétrahydrocarbazole-carbonique-8* (I), F. 245° (déc.), obtenu en cyclisant par SO_2H_2 dilué l'hydrazone formée par l'hydrazine correspondant à l'acide chloro-4-anthranilique avec la cyclohexanone,



n'a pu être décarboxylé, mais son dérivé acétylé, chauffé à 215° dans la quinoléine + chromite de Cu, donne le *chloro-5-acétyl-9-tétrahydrocarbazole*, F. 131°. La cyclisation de la *m*-bromophénylhydrazone de la cyclohexanone fournit le *bromo-7-tétrahydrocarbazole*, F. 183° (déc.), *dérivé acétylé-9*, F. 123°, et le *bromo-5-tétrahydrocarbazole, dérivé acétylé*, F. 137-139°. Le *bromo-7-acétyl-9-tétrahydrocarbazol*, traité par NO_3H dans l'acide acétique, fournit le *bromo-7-dihydroxy-10.11-acétyl-9-hexahydrocarbazole*, F. 217° (déc.), transformé par l'anhydride acétique bouillant en *bromo-8-acétyl-6-pseudoindoxyldspiropentane* (II), F. 107-108°, hydrolysé en *bromo-8-pseudoindoxyldspiropentane*, F. 169°, nitré en *bromo-8-dinitro-7.9-pseudoindoxyldspiropentane*, F. 202°; ce dernier est transformé par l'aniline en *anilino-8-dinitro-7.9...*, F. 235°. Le *chloro-7-acétyl-9-tétrahydrocarbazole* a été transformé de même en *dihydroxy-10.11*, F. 205-206° (il se forme en même temps le *nitro-11-hydroxy-10*), puis en *chloro-8-acétyl-6-pseudoindoxyldspiropentane*, F. 106°. *chloro-8-pseudoindoxyldspiropentane*, F. 145°, et *dinitro-7.9-chloro-8-pseudoindoxyldspiropentane*, F. 196°. Le *bromo-5-acétyl-9-tétrahydrocarbazole*, traité de même par NO_3H , donne le *bromo-5-nitro-7-acétyl-9-tétrahydrocarbazole*, F. 217°.
P. CABRÉ.

Les alcaloïdes de l'Ergot. XVII. Le diméthylindole obtenu à partir de l'acide dihydrolyser-

gique; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, 715-719). — On a étudié la fraction indolique acide antérieurement isolée (ID., *ibid.*, 1935, **111**, 455) dans le résidu non volatil de la fusion alcaline de l'acide dihydrolysergique; on l'a soumise à la distillation sous pression réduite et on a obtenu, par décarboxylation, un *dérivé indolique* $C_{10}H_{11}N$ aiguilles (éther de pétrole), F. 115-117°, *picrate* $C_{16}H_{14}O_7N_4$, aiguilles rouges (C_2H_6O), F. 185-187°, qu'on a identifié au diméthyl-3.4-indole. L'acide générateur apparaît ainsi comme l'acide méthyl-4-indolacétique-3, ce qui cadre avec la structure antérieurement proposée pour l'acide lysergique.
R. TRUHAUT.

« Ergocristine » et « ergocristine », deux nouveaux alcaloïdes de l'ergot; STOLL A. et BURCKARDT E. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **250**, 1-6). — Les auteurs ont préparé un nouveau couple d'alcaloïdes de formule brute $C_{35}H_{39}O_5N_5$ identique à celle de l'ergotinine: l'*ergocristine* ($\alpha_D + 186^\circ$) très actif physiologiquement et l'*ergocristine* ($\alpha_D + 365^\circ$) peu actif, ne donnant pas de sels stables, facilement transformable en ergocristine. L'ergocristine se différencie de l'ergotinine en donnant un phosphate d'ergocristine très différent du phosphate d'ergotoxine que fournit le second.
G. VIEL.

Acide lysergique racémique et son dédoublement en isomères optiques; STOLL A. et HOFMANN A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **250**, 7-10). — Les acides lysergique et isolysergique sont deux isomères structuraux ou stériques dont l'existence explique l'existence de couples d'alcaloïdes de l'ergot. L'hydrolyse des alcaloïdes par l'hydrate d'hydrazine permet d'obtenir l'hydrazide isolysergique racémique qui est hydrolysé et isomérisé par la potasse en acide *r*-lysergique $C_{16}H_{16}O_2N_2$, H_2O . L'acide isolysergique donne par hydrolyse ménagée l'acide *r*-isolysergique pouvant être dédoublé au moyen de la *l*-noréphédrine. L'hydrolyse par la potasse des noréphédrines fournit un acide *d*-lysergique $\alpha_D + 40^\circ$, F. 235-240° (déc.) analogue au corps obtenu directement, à partir des alcaloïdes naturels de l'ergot et son isomère optique $\alpha_D - 40^\circ$, F. 235-240° (déc.).
G. VIEL.

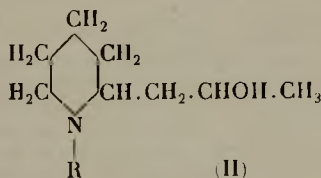
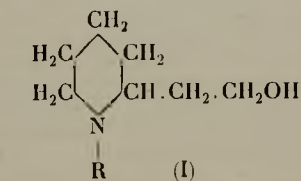
Synthèse partielle de l'ergobasine, alcaloïde naturel de l'ergot, et de son isomère optique; STOLL A. et HOFMANN A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **251**, 155-163). — La combinaison d'acide *r*-isolysergique avec le *d*-2-aminopropanol (1) peut être dédoublée par analyse chromatographique ou au moyen des tartrates en *d*-isolysergyl-*d*-isopropanolamide identique à l'ergobasine qui, par action de l'acide acétique ou de l'acide phosphorique en solution alcoolique, se transforme en *d*-lysergyl-*d*-isopropanolamide très active physiologiquement, identique à l'ergobasine (ergométrine) naturelle. L'isomère optique de ce composé la *l*-lysergyl-*l*-propanolamide n'a pas d'activité physiologique. Cette synthèse partielle prouve que l'acide lysergique intervient bien dans la constitution des alcaloïdes de l'ergot.
G. VIEL.

Sur les dérivés de l'amino-3-indolizine; OCHIAI E., WADA M. SUZUKI M. et NISHIZAWA T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 172-174). — L'acétyl-1-méthyl-2-amino-3-indolizine donne des bases de Schiff avec C_6H_5CHO ou le pyruvate de méthyle. En présence des agents de condensation usuels il n'a pas été possible de fermer un cycle entre les chaînes latérales de l'indolizine. Par action du chlorure de chloracétyle sur l'acétylméthylaminolindolizine il se forme le dérivé chloracétylaminé $C_{13}H_{13}N_2O_2Cl$, F. 223° (décomp.) qu'il n'a pas été possible de cycliser en présence de Cl_3Al et en chauffant dans divers solvants; le carbone 4 de l'indolizine est donc moins réactionnel que le carbone 3 du noyau pyridinique. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur l'isomérisie géométrique de l'indigo; VAN ALPHEN J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 525-526). — On n'a pas encore réussi à mettre en évidence l'existence de deux formes *cis* et *trans* de l'indigo. L'auteur n'y a pas réussi davantage en faisant réagir sur l'indigo le chlorure d'oxalyle, dans le nitrobenzène bouillant, et dans la pyridine à froid; il a obtenu le même oxalyl-indigo.

P. CARRÉ.

Dérivés de la pipéridine, anesthésiques locaux dérivés de l' α -picoline; TULLOCK C. V. et MC ELVAIN S. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 961-964). — L' α -picoline est condensée avec CH_2O en alcool β -pyridyl-2-éthylque Eb_7 : 107-108°, hydrogéné sur Ni Raney en alcool β -(pipéridyl-2)-éthylque, Eb_7 : 105-108°, chlorhydrate du benzoate, F. 182-183°, qui a été alcoylé en alcools *N*-alcoyl- β -(pipéridyl-2)-éthylques (I), avec



$\text{R}=\text{CH}_3$, chlorhydrate du benzoate, F. 139-140°; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, chlorhydrate du benzoate, F. 148-150°; $\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$, chlorhydrate du benzoate, F. 118-120°; et $\text{R}=\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{Eb}_{0.5}$: 147-152°. La condensation de l' α -picoline avec le chloral donne le trichloro-1.1.1-oxy-2-(pyridyl-2)-3-propane, F. 85-86°, hydrolysé puis étherifié en β -(pyridyl-2)-acrylate d'éthyle, Eb_{11} : 142-145°, lequel a été réduit par Na + alcool en alcool γ -(pipéridyl-2)-propylique, Eb_3 : 102-105°, chlorhydrate, F. 127-128°, chloromercurate, F. 182-183°; la réduction de l'acrylate sur Ni Raney donne la ceto-3-octahydroprocoline; l'alcool γ -(pipéridyl-2)-propylique a été transformé en dérivés *N*-alcoylés, avec alcoyle = CH_3 , chlorhydrate du benzoate, F. 135-137°; C_2H_5 , chlorhydrate du benzoate, F. 114-116°; $\text{n-C}_3\text{H}_7$, chlorhydrate du benzoate, F. 139-141°; et $\text{n-C}_4\text{H}_9$, chlorhydrate du benzoate, F. 132-134°. La condensation de l' α -picoline avec l'aldéhyde acétique en alcool pyridyl-2-isopropylique ne se produit qu'avec un rendement de 4 à 6 0/0, tandis que la condensation avec le chloral donne, avec un rendement de 70 0/0, le trichloro-oxy-(pyridyl)-propane ci-dessus qui a pu être réduit par Na et l'alcool en alcool pipéridyl-2-isopropylique, Eb_{11} : 112-115°, avec un rendement de 20 0/0, il se forme en outre une substance Eb_9 : 130°, 5-132°, dont la nature n'a pas été déterminée; cet alcool a été transformé en dérivés *N*-alcoylés (II), avec $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{Eb}_{0.5}$: 123-127°; C_2H_5 , $\text{Eb}_{0.5}$: 118-122°; $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{Eb}_{0.5}$: 139-141°; et $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{Eb}_{0.5}$: 143-147°; ces trois derniers composés ainsi que quelques-uns des alcools éthylque et propylique correspondants sont des anesthésiques locaux plus efficaces que la métycaïne, et tous sont plus efficaces que la procaïne.

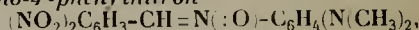
P. CARRÉ.

Sur les éniminbétaines; KRÖHNKE F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 83-89). — L'addition de pyridine au produit de bromuration de l' ω -cyanacétophène fournit la forme énolique du benzoate d' ω -cyanacétophénylpyridinium $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

F. 149°, hydrolysé par HONa dans l'éniminbétaine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C} \cdot \text{N}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O})=\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_5$, F. 142-143°, picrate, F. 173°; cette éniminbétaine s'obtient en traitant par le chlorure de benzoyle le bromure de cyanométhylpyridinium. La réaction de la nitrosodiméthylaniline sur le bromure de cyanométhylpyridinium donne $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, F. 140° (déc.). La pyridine et le produit de bromuration du cyanacétate d'éthyle ont donné la cyanocarbéthoxyméthyl-pyridinium-bétaine, F. 112-113°, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 112-113°, picrate de la bétaine, F. 123-124°. Bromure de cyanobenzylisoquinoléinium, F. 176° (déc.), perchlorate, F. 159°.

P. CARRÉ.

Sur les aci-nitrobétaines; KRÖHNKE F. et SCHMEISS II. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 440-445). — Le chlorure de dinitro-2.4-benzylpyridinium, F. 190° (déc.), perchlorate correspondant F. 160-161°, traité par CO_3K_2 + CHCl_3 , donne une dinitrobenzylpyridinium-bétaine, F. 124-126°, qui se dissout en bleu foncé dans CHCl_3 , et à laquelle il est attribuée la constitution $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5$, car elle réagit avec la *p*-nitrosodiméthylaniline pour donner le dinitrophényl-*N*-diméthylamino-4-phénylnitron



F. 198°, et avec le nitrosobenzène pour former le dinitrophényl-*N*-phénylnitron, F. 152° (déc.). Le chlorure de trinitro-2.4.6-benzylpyridinium, F. 140-141° (déc.), perchlorate correspondant, déc. > 210°, donne une aci-nitrobétaine, détonant à 140°; le chlorure de dinitro-2.4-chloro-5-benzylpyridinium, F. 190° (déc.), perchlorate, F. 174-175°, donne une aci-nitrobétaine bleu violet, déc. à 150°. Le bromure de dinitro-3.5-benzyle, F. 65-66°, a été transformé en bromure de dinitro-3.5-benzylpyridinium, F. 273-274°, perchlorate, F. 194-192°, qui ne donne pas de coloration dans CHCl_3 + CO_3K_2 . Chlorure de dinitro-2.4-benzylisoquinoléinium, F. 180°, donne un précipité bleu amorphe avec les alcalis. Perchlorate de *p*-nitrodiphénylméthylpyridinium, F. 133°; diméthylaminophénylnitron correspondant $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, déc. à 155°.

P. CARRÉ.

Sur la dégradation oxydante de l'adermine; KUHN R. et WENDT G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 305-309). — L'oxydation de l'éther méthylique de l'adermine par MnO_4K donne une lactone $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$, F. 108°, puis l'anhydride d'un acide dicarboxique, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, F. 158°, qui est probablement l'anhydride de l'acide méthoxy-3-pyridine-dicarboxique-4.5.

P. CARRÉ.

Sur la vitamine B₆, un dérivé de la β -oxy-pyridine, KUHN R., ANDERSAG H., WESTPHAL K. et WENDT G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 309-310). — L'anhydride F. 158° obtenu ci-dessus a été identifié avec l'anhydride de l'acide méthoxy-3-pyridine-dicarboxique-4.5 synthétique. L'adermine est donc un dérivé de la β -oxy-pyridine.

P. CARRÉ.

La constitution de l'adermine; KUHN R., WENDT G. et WESTPHAL K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 310-311). — L'oxydation de l'éther méthylique de l'adermine par le permanganate de Ba (40) donne un acide méthoxy-3-méthyl-2-pyridine-dicarboxique-4.5 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N} + 1,5\text{H}_2\text{O}$, identique au produit synthétique, anhydride $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, F. 64°, décarboxylé en anhydride méthoxy-3-pyridine-dicarboxique-4.5. L'adermine est donc l'oxy-3-di-(oxyméthyl)-4.5-méthyl-2-pyridine.

P. CARRÉ.

Régénération de l'adermine à partir de son éther méthylique; KUHN R. et WENDT G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 311-312). — L'éther méthylique de l'adermine, traité par BrH donne la méthyl-2-oxy-3-di-(bromométhyl)-4.5-pyridine, bromhydrate, F. 217°

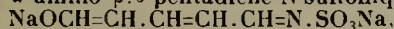
(déc.), laquelle a été transformée en adermine, F. 159°, par l'intermédiaire du diacétate correspondant.

P. CARRÉ.

Sur une synthèse des dérivés-2.3 de la pyridine; BAUMGARTEN P. et DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 563-566). — Le β -aminocrotonate d'éthyle est condensé avec le diéthylacétal de la β -éthoxyacroléine en méthyl-2-pyridine-carbonate 3 d'éthyle, Eb₂₀: 118°, picrate, F. 146-147°; saponifié en acide méthyl-2-pyridine-carbonique (acide méthyl-2-nicotinique), F. 226-227°, diéthylamide, Eb₁₂: 167°. Le nitrile β -aminocrotonique et le même diéthylacétal fournissent la méthyl-2-cyano-3-pyridine, F. 58°; avec l'acétylacétonimine et avec la benzoylacétonimine on obtient respectivement la méthyl-2-acétyl-3-pyridine, F. 30-31°, Eb₁₅: 99-100°, picrate, F. 174°, et la méthyl-2-benzoyl-3-pyridine, Eb₁₀: 165°, perchlorate, F. 175°.

P. CARRÉ.

Sur une synthèse directe de la diiodo-3.5-pyridine; BAUMGARTEN P. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 567-568). — La réaction de I sur le sel disodique de l'oxy- α -amino- β . δ -pentadiène-N-sulfonique



en suspension dans CH₃O, fournit la diiodo-3.5-pyridine, F. 171°/5, chlorhydrate, F. 195-196° (déc.).

P. CARRÉ.

Sur la nitration de quelques homologues méthylés de la pyridine; PLAZEK E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 577-581). — La triméthyl-2.4.6-pyridine est nitrée en nitro-3-triméthyl-2.4.6-pyridine, F. 175°, réduite en amino-3..., F. 66°, Eb₇₄: 244°, picrate, F. 201°, transformée en oxy-3... (oxycollidine), F. 137°. La nitration de la diméthyl-2.6-pyridine fournit la nitro-3-diméthyl-2.6-pyridine (rendement: 66 0/0 de la théorie), F. 37°, Eb₇₃: 227°, picrate, F. 143°, réduite en amino-3..., F. 124°, Eb₇₃: 230°, picrate, F. 181°, transformée en oxy-3... (oxylutidine), F. 209°. La nitration de la méthyl-2-pyridine donne de la nitro-5-méthyl-2-pyridine, F. 112°, picrate, F. 132°, réduite en amino-5..., F. 96°, picrate, F. 201°, dérivé acétylé, F. 126°; et un dérivé nitré huileux, Eb.: 215-225°, qui est probablement le dérivé nitré-3.

P. CARRÉ.

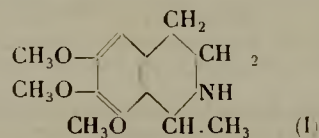
Sur la constitution de la mimosine et sur quelques acides phénylaminoacétiques substitués; NIENBURG et TAUBÖCK K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **250**, 80-86). — Les auteurs attribuent à ce corps la formule brute C₈H₁₀O₄N₂ et proposent une formule lui donnant la structure d'une dioxypyridylalanine qui expliquerait toutes ses réactions colorées et son comportement vis-à-vis des alcalis. Ils décrivent en outre quelques dérivés de l'acide phénylaminoacétique.

G. VIEL.

Sur la capacité de réaction du dérivé méthoxy de la Nitro-pyridine-3, sur un nouveau dérivé de la Pyridine-pyrazine-3.4; BREMER O. (*Ann. Chem.*, 1937, **529**, 290). — L'action du PCl₅ sur la nitro-3-hydroxy-4-pyridine fournit après traitement par CH₃OH non pas la nitro-3-chloro-4-pyridine (KÖNIGS, *Ber.*, 1936, **69**, 2690) mais le chlorhydrate de la nitro-3-méthoxy-4-pyridine I saponifié ensuite en nitro-3-hydroxy-4-pyridine. I chauffé avec l'ester malonique sodé fournit l'ester nitro-3-pyridyl-4-malonique saponifié en nitro-3-picoline-4. Chlorhydrate: C₆H₇O₂N₂Cl, F. 176° (déc.). La nitro-3-picoline-4 est transformée par chauffage avec la pipéridine et C₆H₅CHO en nitro-3-stilbazol-4 C₁₃H₁₀O₂N₂ F. 114°. L'hydrosulfite réduit I en amino-3 méthoxy-4-pyridine transformée après diazotation en chloro-3-méthoxy-4-pyridine. Chlorhydrate C₆H₇ONCl₂. Tandis que la chloro-4-nitro-3 pyridine ne se laisse pas bromer, I se transforme par addition de Br et saponification simultanées en nitro-3-hydroxy-4-bromo-5-pyridine qui fournit avec PCl₅ la nitro-3-chloro-4-bromo-5-pyridine. II. C₅H₂O₂N₂ClBr, F. 50°. Par simple chauffage au B. M.

de II avec l'alcool amino-éthylrique on obtient la nitro-3-(β -hydroxy-éthylamino)-4-bromo-5-pyridine: C₇H₈O₃N₃Br, F. 120°. Il fournit avec CH₃OH + Na la nitro-3-méthoxy-4-bromo-5-pyridine. IV. F. 39°. De la même façon la nitro-3-chloro-6-bromo-5-pyridine donne la nitro-3-méthoxy-6-bromo-5-pyridine. V. C₆H₅O₃N₃Br, F. 89°. Par chauffage à 170° I est transposé en N-méthyl-nitro-3-pyridone-4: C₆H₇O₃N₂ F. 220°. Toutes ces réactions montrent la grande réactivité du groupement méthoxy en position 3, dans le composé I. Par contre son isomère en position 6 est complètement indifférent. Pourtant la mobilité du groupement méthoxy a augmenté dans V, l'amino-alcool-éthylrique transforme ce composé en nitro-3-bromo-5-(β -hydroxy-éthylamino)-6-pyridine C₇H₈O₃N₃Br, F. 136°. I fournit facilement le diamino-3.4-pyridines qui se condensent avec l'oxalate d'éthyle On obtient la dihydro-9.10-hydroxy-8-oxo-9-butyl-10-pyridino-3.4-pyrazine: C₁₁H₁₃O₃N₃ F. 256° avec l'amino-3-butylamino-4-pyridine et le dihydro-9.10-hydroxy-8-oxo-9-phényl-10-pyridino-3.4-pyrazine: C₁₃H₉O₂N₃ avec l'amino-3-anilino-4-pyridine. M. GARRY.

Sur la O-méthyl-d-anhalonidine; SPATH E. et BRUCK J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 334-338). — La base secondaire antérieurement retirée de *Mezcal buttons* (*Mon. Chem.*, 1935, **66**, 331), et isolée sous la forme de dérivé trinitro-2.4.6-benzoylé F. 259-260°, a été identifiée avec la O-méthyl-d-anhalonidine synthétique (I). La N-acétylmescaline est cyclisée par P₂O₅ en



triméthoxy-6.7.8-dihydro-3.4-méthyl-1-isoquinoléine F. 52-53°, hydrogénée par CHI + Zn en triméthoxy-6.7.8-méthyl-1-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine (d.l.-O-méthylanhalonidine), F. 175-175,5°, laquelle a été séparée par l'intermédiaire des tartrates en ses constituants d. dérivé trinitrobenzoylé, F. 259-260°, dérivé p-nitrobenzoylé, F. 148°/5-149°, et l. dérivé trinitrobenzoylé, F. 259-260°, $\alpha^B = -43^\circ, 7$.

P. CARRÉ

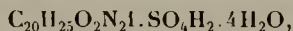
Spectres infra-rouges du naphthalène, des α et β -méthyl-naphthalènes, de la quinoléine et de l'isoquinoléine: une aide pour l'analyse; FOX J. J. et MARTIN A. E. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 268). — Le naphthalène, la quinoléine et l'isoquinoléine présentent vers 3,27 μ une région d'absorption due aux groupes CH tandis que les deux méthyl-naphthalènes présentent en plus, entre 3,27 et 3,5 μ , une série de bandes dues au groupe CH₃. Les spectres de la quinoléine et de l'isoquinoléine sont suffisamment distincts l'un de l'autre pour pouvoir servir de moyens d'identification et de dosage de ces corps.

L. SAUVE.

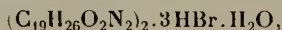
Sur quelques dérivés de l'acide phénylquinoléine carbonique; LESPAIGNOL A. et BAR (*Bull. Sc. Pharmacol*, 1938, **45**, 200-203). — Préparation du chlorhydrate de chlorure de phénylquinoléine (F. 135°), déjà décrit par Rojahn et Schulten, de l'ester phénylquinolinique de l'acide orthocréosotique (F. 180°) et du phénylquinolininate de pipérazine (F. 203°). E. CATTELAÏN.

Alcaloïdes modifiés du quinquina, niqidine; GIBBS E. M. et HENRY T. A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 240-246). — Il est montré que dans la transformation de la quinidine en niqidine, un atome de C se trouve éliminé à l'état de CH₂O, et que la niqidine C₁₃H₂₁O₂N₂ est un mélange de 2 isomères géométriques, la niqidine, F. 172°, $\alpha^B = +301^\circ, 5$ dans SO₂N₂ n 101, bromhydrate,

F. 217°, *dibromhydrate* $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HBr \cdot 2H_2O$, F. 230° (déc.), *oxalate acide*, F. 215°; et l'*isoniquidine*, F. 163°, $\alpha_D^{25} = +22.2$, *dibromhydrate*, F. 265° (déc.), *oxalate acide*, F. 223°. Les meilleurs rendements en niquidines ont été obtenus par action de NO_3Ag en solution alcoolique sur les bromo- et iododihydroquinidines; la *bromodihydroquinidine- α* , F. 235° (déc.), *dichlorhydrate*, F. 217° (déc.), *nitrate*, F. 215° (déc.), *sulfate acide* $C_{20}H_{25}O_2N_2Br \cdot SO_3H_2 \cdot 4H_2O$, F. 180°, donne 8 0/0 de niquidine et 46 0/0 d'isoniquidine; la *bromodihydroquinidine- α* , F. 210° (déc.), *chlorhydrate*, F. 238° (déc.), *nitrate*, F. 225° (déc.), *dibromhydrate*, F. 235° (déc.), *sulfate* ($C_{20}H_{25}O_2N_2Br_2 \cdot SO_4H_2 \cdot 3H_2O$), F. 207°, donne 63 0/0 de niquidine et 10 0/0 d'isoniquidine; l'*iododihydroquinidine- α* , F. 202° (déc.), *iodhydrate*, F. 217°, *dichlorhydrate*, ($C_{20}H_{25}O_2N_2I \cdot 2HCl \cdot 5H_2O$), F. 202°, *dinitrate*, F. 192° (déc.), *sulfate acide*,



F. 172° (déc.), donne 24 0/0 de niquidine et 56 0/0 d'isoniquidine. L'hydrogénation de la niquidine ou de l'isoniquidine fournit la *dihydroquinidine*, F. 165°, $\alpha_D^{25} = +23.1$, 6 (dans $SO_4H_2 n/10$); *dibromhydrate*, F. 245° (déc.), *sulfate* ($C_{19}H_{26}O_2N_2 \cdot SO_4H_2 \cdot 2H_2O$), F. 180°, *sulfate acide*, F. 182° (déc.), *dérivé nitrosé*, F. 170°, *phénylthiourée*, F. 112°, *dérivé N-méthylé*, F. 212°. Par ébullition (20 heures) de sa solution dans l'acide acétique dilué, la dihydroquinidine est transformée en *épi-C₇-dihydroquinidine, sesquibromhydrate*:



F. 240° (déc.), *sesquinitrate* + $2H_2O$, F. 196° (déc.), *dérivé iodé* $C_{19}H_{25}O_2N_2I$, F. 150-155° (déc.).

P. CARRÉ.

Synthèses dans la série des alcaloïdes du quinquina; RABE P. et KINDLER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 263-264). — L'épiquinine et l'épiquinidine ont été préparées en réduisant les composés carbonylés correspondants par la poudre d'Al en solution alcoolique et en présence de C_2H_5ONa . *Sulfate double d'épiquinine et d'épiquinidine*

$C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot SO_4H_2 + 6H_2O$
suintant à 100°, F. 101-103°, déc. à 115°; *bromhydrate neutre d'épiquinine* $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HBr + 3H_2O$, F. 71-77°, déc. à 108°; *cyanhydrate d'épiquinine* $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCN$, F. 193°.

P. CARRÉ.

Sur la quinone obtenue à partir de la pseudo-ou monoxy-9-brucine et une transposition de nitroquinone; LEUCHS H. et SEEGER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 495-499). — La pseudobrucine est oxydée par NO_3H nitreux, à -10° , en une *o-quinone* $C_{21}H_{20}O_5N_2$, *picrate*, cristallisé; réduite par SO_2 en une *hydroquinone* $C_{21}H_{22}O_5N_2$, *perchlorate*, cristallin; une réaction plus poussée donne un *hydrate de nitroquinone* $C_{21}H_{21}O_8N_3$, *perchlorate*, tables, réduite par SO_2 en *hydroquinone* correspondante $C_{21}H_{23}O_8N_3$, et par $Sn + ClH$ en *hydrate d'amino-o-hydroquinone* $C_{21}H_{25}O_5N_3$, *perchlorate*, prismes hexagonaux; cette nitroquinone a été transformée en une *oxime* $C_{21}H_{22}O_6N_4$. La nitroquinone, jaune se transforme en un isomère rouge lorsqu'on chauffe ses sels en solution aqueuse.

P. CARRÉ.

Contribution à l'étude des réactions différentes entre deux alcaloïdes isomères: quinine et quindine; ROSSI L., LOBO R. et SOZZI J. A. (*Rev. Asoc. Bioquim. Arg.*, 1937, **5**, 19-23). — La plupart des réactifs utilisés pour déceler la quinine se comportent de la même manière avec la quindine. Après une étude approfondie des réactions les plus importantes, on indique une méthode basée sur la différence de solubilité des iodhydrates. Ce procédé permet de distinguer nettement ces deux alcaloïdes au point de vue analytique.

G. LAPLACE.

Sur un nouveau mode de cristallisation du sulfate de quinine; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1938, **76**, 117-120). — Nouveau mode de cristallisation du sulfate de quinine fondé sur la précipitation, à l'état cristallin, de ce sel d'alcaloïde en solution faiblement sulfurique, par CH_3COONa .

E. CATTELAÏN.

Micro-réaction très simple et caractéristique de la quinine; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 1938, **76**, 121-122). — Micro-réaction basée; 1° sur la faible solubilité dans l'eau du sulfate basique de quinine; 2° sur la facilité avec laquelle ce produit est solubilisé par addition de SO_4H_2 puis reprécipité par addition de CH_3COONa : formation de longues aiguilles réunies en faisceaux, en aigrettes ou en rosaces.

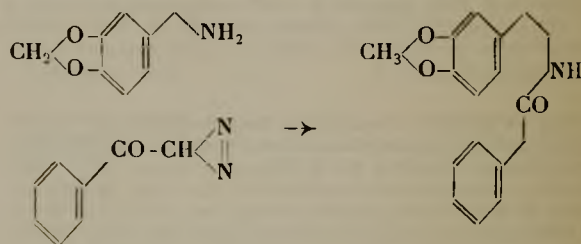
E. CATTELAÏN.

Réactions colorées de quelques sels métalliques avec la codéine et la morphine; LEVY J. F. (*Chimica e Industria*, 1938, **20**, 360). — La codéine donne des réactions colorées avec V, Ti, Fe^{III} , Ni et As; la morphine avec V, Ti et Fe^{III} . Pas de réactions colorées de la codéine avec Al, Mn, Ca, Mg, Na, ni de la morphine avec Ni, As, Mn, Ca, Mg et Na. G. VIEL.

Expériences sur la synthèse de la tryptamine; LIQUORI M. (*Chimica e Industria*, 1938, **20**, 360). — Par action de l'aldéhyde $C_6H_4 : (CO)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_7 \cdot CHO$ sur la phénylhydrazine et synthèse du noyau indolique suivant la méthode de Fischer appliquée à la phénylhydrazone ainsi obtenue, on obtient une base possédant les réactions caractéristiques du noyau indolique.

G. VIEL.

Synthèse de quelques dérivés de l'hydrobrastinine; TOMITA M. et SATOMI M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 165-168). — Les diazoacétophénone chauffées avec l'homopipéronylamine en présence d' OAg_2 donnent avec élimination d'un N et soudure par l'autre N l'homobenzoylpipéronylamine:



Ces amides de l'acide pipérynylique sont cyclisés par chauffage avec Cl_3OP en milieu toluéné, les corps obtenus fournissent par hydrogénation catalytique les pipéronyltétrahydroisoquinoléines correspondantes. Description de divers dérivés de la benzyl-1-hydrobrastinine et de la (méthoxy-4'-benzyl)-1-hydrobrastinine. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur l'acide quinoly-pyruvique-4 et l'acide quinoly-acétique-4; BORSCHÉ W. et BÜTSCHLI L. (*Ann. Chem.*, 1937, **529**, 266). — L'ester éthylique quinoly-pyruvique 4 (I) réagit de façon analogue au même dérivé de la quinaldine (*Ann. Chem.*, 1936, **526**, 22). — Condensé avec la benzaldéhyde en présence de pipéridine, il fournit la γ -phényl- β -(quinoly-4)- α -oxo- γ -hydroxy-butylolactone $C_{19}H_{13}O_3N$; F. 227 (déc.) et en présence de β -Naphtylamine la (naphtyl-2)-1-phényl-2-(quinoly-4)-3-dioxo-4.5 pyrrolidine $C_{25}H_{20}O_3N_2$; F. 180°. La diazotation moins facile que dans la série quinaldique transforme I en β -phénylhydrazone de l'acide β -(quinoly-4)- α , β -dioxo propionique $C_{18}H_{13}O_3N_3$; F. 174° (déc.) avec l'aniline et en β -(tolyl-4)-hydrazone de l'acide β -(quinoly-4)- α , β -dioxo propionique $C_{19}H_{15}O_3N_3$; F. 172° (déc.) avec la *p*-toluidine. Dans ce dernier

cas on obtient en même temps l'ester de l'acide $C_{21}H_{19}O_3N_3$, F. 147°. L'hydroxylamine transforme I en ester éthylique de l'acide β -(-quinolyl-4)- α -oximino-propionique $C_{14}H_{14}O_3N_3$, F. 184°, saponifié ensuite en acide correspondant $C_{17}H_{10}O_3N_2$, F. 198° (déc.). Celui-ci se transforme par distillation en quinolylacétonitrile-4 $C_{11}H_8N_2$, F. 144° II dont on obtient, par diazotation, la quinolyl-4-glyoxynitrile-4-méthoxyphénylhydrazone $C_{18}H_{14}ON_4$, F. 188° avec le *p*-anisidine et la quinolyl-4-glyoxynitrile-phénylhydrazone $C_{17}H_{12}N_4$, F. 168° avec l'aniline. La nitrosodiméthylaniline chauffée au B.-M. avec II fournit une azométhine le diméthylaminoaniline-4 du quinolyl-4-glyoxynitrile $C_{19}H_{16}N_4$, F. 133°. Condensé avec des aldéhydes aromatiques en présence de pipéridine, II fournit le nitrile de l'acide α -(-quinolyl-4)-cinnamique $C_{19}H_{12}N_2$, F. 139° avec la benzaldéhyde, le nitrile de l'acide α -(-quinolyl-4)-méthoxy-4-cinnamique $C_{19}H_{14}ON_2$, F. 143° avec l'aldéhyde anisique et la (quinolyl-4)-3-coumarine avec l'aldéhyde salicylique. L'isatine transforme II en [(quinolyl-4)-cyano]-3-méthène-oxo-2-dihydronidol-2, 3 ($C_{19}H_{11}ON_3$, F. 278°. Chauffé avec l'alcool chlorhydrique II fournit l'ester éthylique de l'acide quinolyl-acétique-4 $C_{13}H_{13}O_2N$, F. 64° III, picrate F. 157°. L'ester III réagit comme son isomère quinolyl-acétique-2. Avec le diazobenzol on obtient la phénylhydrazone de l'ester éthylique de l'acide quinolylglyoxylique-4 $C_{19}H_{17}O_2N_3$, F. 196°. Par saponification III fournit l'acide quinolyl-acétique-4 $C_{11}H_9O_2N$, F. 90°.

M. GARRY.

Réactions entre l'azobenzène et quelques dérivés pyrazoloniques; PASSERINI M. et LOSCO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 485-488). — A la température de 180°, l'azobenzène réagit rapidement avec la benzylidène-di-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5) en donnant de la benzylidène-aniline et de la bi-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5). L'azobenzène réagit d'une façon analogue avec la salicylidène-di-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5) et avec l'anisylidène di-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5). L'azobenzène réagit avec la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 en donnant la bi-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5).

M. MARQUIS.

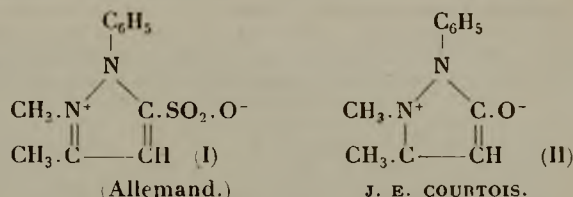
Réaction entre le fulminate de mercure et quelques dérivés pyrazoloniques; LOSCO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 474-480). — En faisant réagir la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 avec $Hg(ON : C)_2 \cdot CNK$ ou avec $Hg(ON : C)_2 \cdot IK$, on obtient la phényl-1-méthyl-3-cyano-4-pyrazolone-5 F. 218-220°. Par l'action de HOK à 30 0/0 ou de SO_4H_2 à 66 0/0 sur ce composé, il se forme l'amide de l'acide phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-carbonique-4 F. 223°. Diphényl-1-3-cyano-4-pyrazolone-5 (action de $Hg(O.N : C)_2 \cdot IK$ sur la diphényl-1-3-cyano-4-pyrazolone-5) F. 232-233°. Traitée par SO_4H_2 à 66 0/0 ce composé donne l'amide de l'acide diphényl-1-3-pyrazolone-5-carbonique-4 F. 227-228°. M. MARQUIS.

Quelques recherches avec l' α -méthylindole et la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5; PASSERINI M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 480-484). — Par action de HCO_2H sur l' α -méthylindole, puis traitement par NH_3 il se forme le tri-(α -méthylindolyl)-méthane F. 319° que l'on obtient aussi en faisant réagir le méthényl-di-(α -méthylindole) avec l' α -méthylindole. En faisant réagir le méthényl-di-(α -méthylindole) avec la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, on obtient le méthényl-di-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5) F. 181° obtenu aussi en faisant réagir la pyrazolone précédente avec l' α -méthylindole- β -aldéhyde. En faisant réagir la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 avec la diphényl-formamidine, on obtient le dérivé anilé du phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-aldéhyde-4.

M. MARQUIS.

Constitution de l'antipyrine et des combinaisons analogues II. Comportement de la forme bêtaïne de l'antipyrine (Réactions entre le

peroxyde d'hydrogène et les combinaisons sulfurées organiques XIII); KITAMURA R. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 161-164). — Le trioxyde de thiopyrine (I) con binaison typique à structure bêtaïne n'est que partiellement désulfuré par H_2O_2 alcalin; en prolongeant l'action de ce réactif en présence de O_2Mn il se fait de l'antipyrine; en milieu C_2H_5OH le rendement est beaucoup plus élevé qu'en milieu OH_2 . Le trioxyde de thiopyrine chauffé avec HOK *n* 0,5 donne de l'antipyrine avec élimination du SO_2 ; dans CH_3n et H_2O_2 neutre le trioxyde de thiopyrine n'est pas modifié. Ces résultats concordent avec une structure bêtaïne de l'antipyrine (II) :



(Allemand.)

J. E. COURTOIS.

Condensation des oxazoles aromatiques avec des amines primaires. I. Synthèse du triphényl-1.2.5-imidazole; ISACESCU D. A. (*C. R. Inst. Sc. Roumanie*, 1939, **3**, 11-15). — Par chauffage en tube fermé à 300°C. durant 6-7 heures du diphenyl-2.5-oxazole, avec de l'aniline fraîchement distillée, et de l'alcool absolu on obtient le triphényl-1.2.5-imidazole F. 242°C. Ce même corps peut être obtenu par l'action de HOK en solution 2*n* dans CH_3O sur une solution alcoolique d'aniline-phényl-acéto-nitrile et de benzaldéhyde refroidie dans un mélange de glace et de sel. En substituant l'aldéhyde cinnamique au benzaldéhyde, on obtient dans les mêmes conditions le triphényl-1.2.3-pyrrole qui, distillé et recristallisé dans l'acide acétique glacial, fond à 178°C.

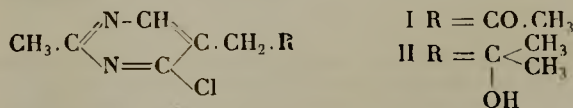
(Français)

G. LAPLACE.

Action des hydrazines substituées sur les dicétones-1.4. — I et II; CAPUANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 521-532). — En condensant la désylacétophénone avec la benzoylhydrazine on obtient de la dihydrobenzoyl-triphénylpyridazine F. 265-266° (*p*-nitrotriphénylhydrazone F. 233-234°). En oxydant ce composé par MnO_4K en milieu acétique, il se forme de l'acide benzoïque et de la triphénylpyridazine. La désylacétophénone a été condensée avec la benzylidènehydrazine. Il se forme de la dihydrotriphénylpyridazine F. 187°, de la triphénylpyridazine et de la didésylacétophénénetrihydrazone $C_{44}H_{40}N_6$ F. 100°.

M. MARQUIS.

Sur l'action du réactif de Grignard sur la chaîne latérale carbéthoxylée de la pyrimidine halogénée; OCHIAI E. et ITIKAWA Z. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 168-171). — Par action de Cl_3OP sur l'ester de l'acide méthyl-2-oxo-4-pyrimidine acétique on obtient l'ester éthylique de l'acide méthyl-2-chloro-4-pyrimidine acétique $C_9H_{11}N_2O_2Cl$, F. 39-40°; ce corps traité par ICH_3Mg conduit à une petite quantité de méthyl-2-chloro-4-acétonyl-5-pyrimidine (I) décomp. 254°, semicarbazone décomp. 174-175°, cette cétone réagit avec l'excès de réactif de Grignard pour donner l'alcool tertiaire correspondant (II), huile, CH : déc. 267-268° (II) chauffé avec NH_3 donne un dérivé 4-aminé qui par BrH donne le 5 (β -bromoisobutyl) dérivé : décomp. 187-188°; ce corps n'a pu être combiné au méthyl-4- β -oxyéthyl 5-thiazole pour donner un corps du type de l'aneurine :



(Allemand.)

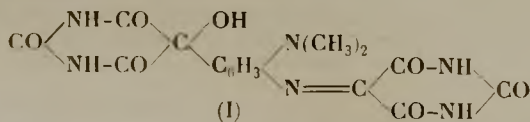
J. E. COURTOIS.

Dérivés de la pipérazine à partir des amino-alcools; BAIN J. P. et POLLARD C. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 532). — La solution d'isopropanolamine dans le dioxane, chauffée à 250-275° en présence de chromite de cuivre donne de la *trans*-diméthyl-2,5-pipérazine, dérivé dinitrosé-1,4, F. 174°, dérivé dibenzoylé-1,4, F. 228-229°. La diéthanolamine a donné de même du pipérazyl-bis-1,4-β éthanol, F. 134-135°, dibenzoate, F. 104°, 5-105°; la phényléthanolamine donne, avec un rendement de 50 0/0, la diphenylpipérazine, F. 163°, 5-164°, 5. P. CARRÉ.

Acides barbituriques vinylsubstitués, dérivés méthyl-1-propénylés; COPE A. C. et HANCOCK E. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 353-354). — On a préparé, par l'intermédiaire des esters cyanacétiques et (méthyl-1-propényl)-alcoylmaloniques les acides (méthyl-1-propényl)-5-alcoyl-5-barbituriques, avec alcoyl = méthyle, F. 189°, 5-190°, 5; éthyle, F. 154-155°; éthyl-1-méthyle, F. 103-104°; propyle, F. 157-159°; propylthio-2, F. 163-165°; allyle, F. 126-127°; et butyle, F. 166-167°. L'action anesthésique de ces composés a été déterminée (tableau numérique p. 354). P. CARRÉ.

Acides barbituriques vinyl-substitués, dérivés contenant un groupe dialcoylvinyle ayant 5 ou plus d'atomes de carbone; COPE A. C. et HANCOCK E. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 776-779). — On a préparé, par condensation des esters vinylalcoylcyanacétiques avec l'urée ou avec la guanidine, les acides alcoyl-5-dialcoylvinyl-5-barbituriques suivants : 1° Dialcoylvinyl = méthyl-1-butényle-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, et alcoyle = méthyle, F. 160-161°, éthyle, F. 162-163°, propyle, F. 129°, 5-130°, 5, isopropyle, F. 120-120°, 5, méthyl-N-méthyle, F. 75-76°, et éthyl-N-méthyle, F. 53-55°; 2° dialcoylvinyl = éthyl-1-propényle $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, et alcoyle = méthyle, F. 188°, 5-189°, 5, éthyle, F. 174°, 5-175°, 5, propyle, F. 152°, 5-153°, 5, isopropyle, F. 125-126°, et propyl-N-méthyle, F. 75-76°; 3° dialcoylvinyle = méthyl-1-pentényle-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, et alcoyle = méthyle, F. 161°, 5-162°, 5, éthyle, F. 127-128°, 4° dialcoylvinyle = diméthyl-1,3-butényle-1 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, et alcoyle = méthyle, F. 195-196°, éthyle, F. 188-188°, 5; 5° dialcoylvinyle = méthyl-1-hexényle-1 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, et alcoyle = méthyle, F. 159°, 5-160°, éthyle, F. 113°, 5-114°; 6° dialcoylvinyle = propyl-1-butényle-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, et alcoyle = éthyle, F. 138-139°. Parmi ces composés ceux dont le groupe vinylsubstitué contient 5 atomes de C sont des hypnotiques efficaces avec un coefficient chimiothérapeutique élevé. P. CARRÉ.

Sur les homologues de l'alloxane-diméthyl-aminoanile (diméthylaminobarbiturylidène-anilines) et les acides (barbiturylidène-diméthylaminophényl)-dialuriques; RUDY H. et CRAMER K. E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 227-248). — La condensation de l'o-aminodiméthylaniline avec 2 mol. d'alloxane, par ClH dans l'alcool, fournit l'acide [(barbiturylidèneimino-3)-diméthylamino-4-phényl]-5-dialurique (1), déc. à 235-240°. *monohydrate* $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O}$, F. 260-270°, dérivé tétraméthylé, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_6$, F. 228°, dérivé acétylé de ce dernier, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6$, infusible à 430°;



(I) s'obtient aussi par condensation du diméthylamino-2-anile de l'alloxane avec l'alloxane. Le diméthylamino-2-anile de l'alloxane a été méthylé en un dérivé diméthylé $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3$, F. 250° (déc.), et l'acide p-diméthyl-

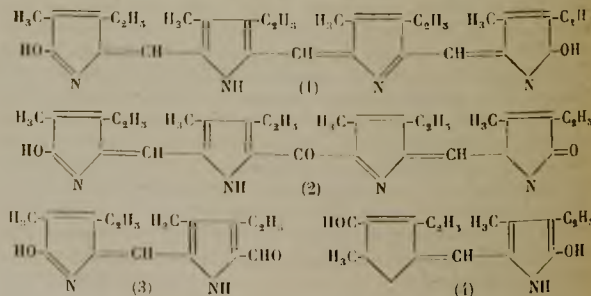
aminophényldialurique en un dérivé diméthylé $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$, F. 168-169°, dérivé acétylé de ce dernier, F. 149-150°. Le nitro-4-diméthylamino-5-o-xylène, F. 49-50°, $\text{Eb}_{15} = 174^\circ$, chlorhydrate, F. 149°, picrate, F. 141-142°, est réduit en diméthyl-1,2-amino-4-diméthylamino-5-benzène, huile, $\text{Eb}_{15} = 133^\circ$, chlorhydrate, F. 148-153° (déc.), picrate, F. 163°, dérivé acétylé, F. 124°, condensé avec l'alloxane (diméthylamino-2-diméthyl-4,5-anile)-5 de l'alloxane $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$, F. 248°, dérivé diméthylé $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_4$, F. 175°, se solidifie, puis F. 268° (déc.). (Diméthylamino-2-méthyl-5-anile)-5-de l'alloxane, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_4$, F. 248°, dérivé diméthylé, F. 246° (déc.); acide [(barbiturylidène-amino)-4-diméthylamino-5-méthyl-2-phényl]-5-dialurique, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_6$, F. 257° (déc.), dérivé tétraméthylé, F. 228°. Le diméthylamino-3-nitro-4-toluène, $\text{Eb}_3 = 128^\circ$, picrate, F. 127°, est réduit en diméthylamino-3-amino-4-toluène, $\text{Eb}_3 = 86^\circ$, chlorhydrate, F. 204° (déc.), picrate, F. 143°, dérivé acétylé, F. 109-110°, condensé avec l'alloxane en diméthylamino-2-méthyl-4-anile)-5 de l'alloxane $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$, F. 248°, dérivé diméthylé, F. 173-174°, se solidifie, puis F. 270° (déc.), et en acide [(barbiturylidèneimino)-3-diméthylamino-4-méthyl-6-phényl]-5-dialurique $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_6$, F. 235-240° (déc.). L'alloxane est transformée en alloxantine par action de la tétraméthyl-o-phénylènediamine en milieu chlorhydrique. P. CARRÉ.

Isoguanine retirée de la graine de croton; SPIES J. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 350-351). — Il est confirmé que l'aglycone du crotonoside est l'isoguanine ou oxy-2-amino-6-purine $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5 + 1,5\text{H}_2\text{O}$, qui a été transformée en xanthine. L'isoguanine qui ne peut être désaminée en xanthine par l'action de NO_2H , est désaminée par ClH à 25 0/0 bouillant. P. CARRÉ.

Sur des méso-méthyl-pyrro-méthènes; FISCHER H. et HÖBELMANN (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **251**, 218-225). — En condensant le méthyl-2-acétyl-5-pyrrole avec des pyrroles non substitués en α, on obtient des méso-méthyl-pyrrométhènes. Certains sont cristallisés et ont des caractères sternutatoires. Les diméthyl-2,3 (et 2,4) acétyl-5-pyrrole, le cryptopyrrole, sont également propres pour cette condensation. Des méthènes cristallisés peuvent encore être obtenus avec l'éthyl 2-méthyl-4-pyrrole et avec l'acide hémopyrrole-carbonique.

G. VIEL.

Action de la lumière sur la porphyrine. Transformation de l'étioporphyrine I en pigments bilirubiniques; FISCHER H. et HERRLE K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1937, **251**, 85-96). — Une solution pyridinique d'étioporphyrine I, contenant un faible excès d'éthylate de sodium, exposée à la lumière en présence d'oxygène, montre au bout de quelques minutes une raie à 6360 Å dans son spectre d'absorption; en même temps sa teinte passe du rouge au bleu, puis au vert. Il a été possible d'isoler plusieurs corps: une porphyrine avec 5-6 atomes d'oxygène; l'étioglauco-biline (1); une cétone



rouge $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{N}_4$ ayant vraisemblablement la constitution (2), et finalement un produit de scission des noyaux répandant à la composition $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ et devant être

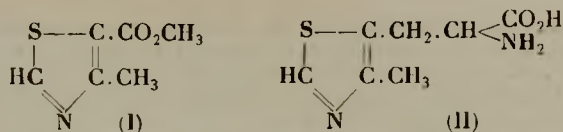
le mélange de deux aldéhydes (3,4). Les auteurs donnent un schéma de la dégradation et voient une analogie entre cette oxydation et la transformation des pigments sanguins en pigments biliaires. G. VIEL.

Sur la constitution de la matrine XXI. Dégradation de Curtius du méthylester de l'acide méthylmatrinique; OCHIAI E. et NODA K. (*J. Pharm. Soc. Japan.*, 1938, **58**, 174-176). — L'hydrazide de l'ac. méthylmatrinique F. 94° traitée par le nitrite d'amyle en présence de ClH donne un isomère inconnu de l'ac. méthylmatrinique; par action de NO₂Na sur la solution ClH de l'hydrazide on obtient avec un mauvais rendement la *descarboxylméthylmatrineamine* C₁₇H₃₁N₃O. F. 120°. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur la constitution de la forsythine II; KUNIMINE S. et WADA S. (*J. Pharm. Soc. Japan.*, **58**, 182-185). — Par nitration du méthyléther du *d*-forsythingénol on obtient un dérivé dinitré F. 180° $[\alpha]_D^{25} = +47,4^\circ$ et du nitro-4-vératrol; le dérivé dinitré mis en contact avec NO₃H conduit au dinitro-4.5-vératrol. Ce même méthyléther chauffé avec ClH en milieu H.CH₂OH donne un mélange de trois corps: le méthylester non modifié et deux diastéréoisomères analogues à ceux du diméthyléther du pinorésinol. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Action de l'acide nitrique sur le diphénacyle; CUSMANO S. et SIGILLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 596-599). — Par action de NO₃H (*d*: 1.40) sur le diphénacyle, on obtient l' α -phényl- γ -benzoylisoxyazole F. 88-89°. M. MARQUIS.

La β -(méthyl-4-thiazolyl-5)-alanine; BUCHMAN E. R. et RICHARDSON E. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **61**, 891-893). — L' α -chloroacétylacétate de méthyle est condensé avec la thioformamide en *méthyl-4-carbométhoxy-5-thiazole* (I). F. 76°, Eb₂₃: 115-116°; le dérivé benzènesulfonylé de l'hydrazide correspondant, F. 165-167°, chauffé à 160° avec CO₃Na, anhydre, fournit le *méthyl-4-thiazole-aldéhyde-5*, F. 75°, Eb₂₁: 112-118°; *phénylhydrazone*, F. 158-159°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 235°; cette aldéhyde est condensée avec l'acide



hippurique en *azlactone de l'acide α -benzoylamino- β -(méthyl-4-thiazolyl-5)-acrylique*, F. 199-200°, hydrolysé par HONa dans l'acide correspondant C₁₄H₁₂N₂SO₃, F. 217°, lequel est hydrolysé et réduit par IH + P en β -(méthyl-4-thiazolyl-5)alanine (II) C₇H₁₀N₂SO₂ + 0,5H₂O, déc. vers 237°, qui est, théoriquement, un précurseur possible de la moitié thiazolique de la vitamine B₁.

P. CARRÉ.

Etudes sur la série du benzthiazole. I. La réactivité du groupe méthylthiol dans les sels quaternaires du méthylthiol-1-benzthiazole; SEXTON W. A. (*Chemistry Industry*, 1938, **57**, 1188). — Le méthylsulfate du méthylthiol-1-benzthiazole réagit sur HONa aqueuse en donnant la méthyl-2-benzthiazolone. Avec SNa₂ aqueux, il fournit la thiométhyl-2-benzthiazolone avec de bons rendements. Le méthylthiol-1-benzthiazole forme avec C₂H₅I un sel quaternaire dans lequel les groupes alcoylés se trouvent interchangeés. Le β -hydroxyéthyl-thiol-1-benzthiazole est transformé par chauffage en hydroxy-1-benzthiazole. — **II. La conversion des alcoylthiol-1-benzthiazole en thioalcoyl-2-benzthiazolones;** REED F. P., ROBERTSON A. et SEXTON W. A. (*Ibid.*, p. 1188). — Le méthylthiol-1-benzthiazole transformé en thiométhyl-2-benzthiazolone, par chauffage en présence d'une trace de I₂. Ce corps peut également être obtenu en chauffant l'iodeur quaternaire fourni par le méthylthiol-1-benzthiazole. — **III. La préparation et quelques réactions des dérivés benzylés des mercapto-1-aryléthéthiazoles;** SEXTON W. A. (*Ibid.*, p. 1188). — C₆H₅CH₂Cl réagit sur le mercapto-1-benzthiazole et son dérivé S-méthylé en donnant naissance à la thiobenzyl-2-benzthiazolone. Le dérivé S-benzylé du mercapto-1-benzo-3,4-benzthiazole redonne le mercaptan par chauffage avec formation de stilbène comme sous-produit.

L. SAUVE.

GLUCIDES

La réduction électrochimique des sucres; CREIGHTON H. J. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **75**, 55-72). — Etude de la réduction électrochimique des sucres en leurs alcools correspondants en solution alcaline aqueuse dans des cellules à diaphragmes d'alundum et cathodes de Hg ou de Pb amalgamé et de l'influence de divers facteurs tels que densité de courant, température, composition de l'électrolyte et perméabilité du diaphragme sur le rendement en alcool. On peut faire varier les quantités relatives de sorbitol et de mannitol obtenues simultanément par réduction du glucose en agissant sur la concentration en ions OH⁻ de la catholyte. On étudie aussi la réalisation industrielle de la réduction électrochimique des sucres et les emplois des produits de réduction obtenus.

G. LAPLACE.

Une nouvelle synthèse du l-galactose, la structure de l' α - et du β -diacétone-dulcitol; PIZZARELLO R. A. et FREUDENBERG W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 611-613). — L'oxydation de l' α - et du β -diacétone-dulcitol par le tétracétate de Pb montre que ces composés possèdent 2OH adjacents en position terminale. Le β -diacétone-dulcitol, F. 112-114°, est transformé, par oxydation alcaline en acide diacétone-l-galactonique, dont l'hydrolyse acide donne la l-galactonolactone, qui est réduite en l-galactose par l'amalgame de Na. L' α -diacétone-dulcitol, F. 145°, est oxydé de même en acide diacétone-d-galactonique, qui fournit

la *d*-galactonolactone puis la *d*-galactose. Ces résultats conduisent à admettre que le β -diacétone-dulcitol est le diacétone-.2.3.4-dulcitol, et son isomère α le diacétone-3.4.5.6-dulcitol; ces deux formes seraient ainsi énantiomorphes, mais la séparation de ces énantiomorphes par cristallisation directe n'a pu être réalisée.

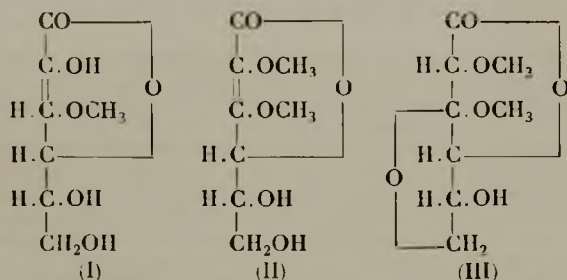
P. CARRÉ.

Obtention du dextrose hydraté; NEWKIRK W. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 18-22). — Procédé industriel.

Sur la coloration des solutions de dextrose; KRÖNER W. et KOTHE H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 248). — Etude de la coloration brune provoquée par le chauffage sous pression de ces solutions en présence de ClH 0,04 n. L'intensité de la teinte est une fonction exponentielle de la température et elle croît avec la concentration en dextrose mais il n'y a pas proportionnalité stricte. La coloration varie avec le p_H et un minimum est obtenu pour p_H 2,3-3,0. A 130°, les métaux lourds (Cu, Fe) n'exercent qu'une faible influence mais les sels de Fe⁺⁺⁺ donnent une coloration jaune intense sans toutefois favoriser la production de la teinte brune. Les protéides sont très actifs à 130° mais il reste à savoir si la coloration brune provient de l'action des protéides eux-mêmes ou bien d'une réaction entre ces corps et le dextrose.

L. SAUVE.

Ethers méthyliques de l'acide arabo-ascorbique et leur isomérisie; HAWKINS E. G. E., HIRST E. L. et JONES J. K. N. (*J. Chem. Soc.*, 1939 p. 246-248). — La méthylation de l'acide *d*-arabo-ascorbique par le diazométhane fournit d'abord le *dérivé méthylé-3* (I), F. 102°, qui peut ensuite être méthylé dans le *dérivé diméthylé-2-3* (II), sirupeux, Eb_{0.002} : 140°, dont la chaîne lactonique est ouverte normalement par les alcalis ; le sel alcalin formé, traité par un acide, ne régénère pas (II) mais un *acide diméthyl-iso-d-arabo-ascorbique* (III) sirupeux, lequel est réarrangé en milieu acide en *acide méthyl-2-d-arabo-ascorbique* qui a été méthylé en (II).



P. CARRÉ.

Préparation de dérivés du méthyl-2-glucose et du méthyl-3-glucose à partir de la cellulose méthylée; HEDDLE W. J. et PERCIVAL E. G. V. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 249-250). — L'hydrolyse de la cellulose partiellement méthylée par méthylation du complexe sodique de la cupricellulose, selon Piwonka (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1965), fournit du méthyl-2-glucose, caractérisé par sa phénylhydrazone, et du méthyl-3-glucose, caractérisé par son osazone. Il n'a pas été trouvé de méthyl-6-glucose.

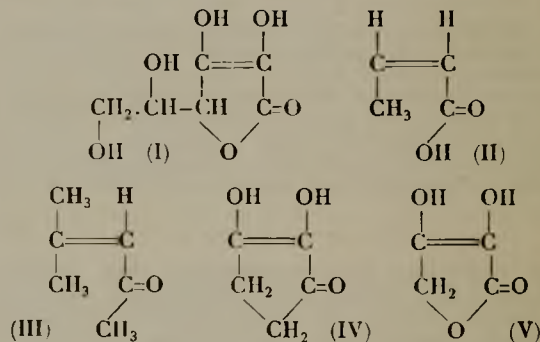
P. CARRÉ.

Sur la lactoflavine comme sensibilisateur dans l'oxydation photocatalytique de l'acide ascorbique; HOPKINS F. G., (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1938, **22**, 226-231). — L'acide ascorbique pur dans des solutions aqueuses tamponnées de $pH = 7,4$ n'est pas oxydé par la lumière solaire, mais en présence de lactoflavine à de faibles concentrations comme sensibilisateur, il subit une oxydation photocatalytique rapide. Le luminochrome quoique moins actif que la flavine elle-même est aussi un sensibilisateur efficace. La présence simultanée de glutathion réduit à une concentration convenable inhibe l'oxydation. (Anglais.) M. MARQUIS.

Spectres des systèmes R₁-R₂. IV. Spectres des acides l-ascorbique, oxytétronique, réductinique et α -crotonique; MOHLER H. et LOHR H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 485-497). — La courbe spectroscopique de la vitamine C (acide l-ascorbique) (I) a été établie. La difficulté consiste dans l'instabilité de la vitamine en solution, mais les solutions peuvent être stabilisées par addition de cyanure de K ; on a attribué cette action de CNK à la formation de complexes à partir de l'ion Cu ou d'autres ions métalliques lourds présents dans l'acide ascorbique sous forme d'impuretés, mais les expériences présentes démontrent qu'il s'agit en réalité d'une influence directe de CNK sur la vitamine. La courbe d'absorption obtenue est caractérisée par : une première bande très faible ($\log \epsilon \approx 1$, un point d'inflexion accentué à 344 m μ . une forte bande avec maximum à 264 m μ . ($\log \epsilon = 3,98$), un minimum à 212 m μ . ($\log \epsilon = 2,75$), enfin le début d'une troisième bande dont le maximum se placerait au-dessous de 190 m μ . Pour l'interprétation de cette courbe, on a établi celles de l'*acide crotonique* (II), l'*oxyde de mésoyle* (III), l'*acide réductinique* (IV) et l'*oxyde oxytétronique* (V). La comparaison de (I) et de (II) montre qu'on peut négliger les

deux C et les deux OH en chaîne latérale de (I), la comparaison de (II) et de (III) que l'influence de OH sur le groupe C=O se traduit par un déplacement vers les courtes longueurs d'onde, l'étude de (IV) que les deux groupes OH fixés sur la liaison C=C ont un effet bathochrome, enfin l'étude de (V) que l'O de l'anneau a au contraire un effet hypsochrome qui vient compenser l'effet précédent. On arrive ainsi pour le spectre de la vitamine C aux conclusions suivantes. La bande d'absorption principale doit être rattachée à la liaison C=C et aux électrons π . La position du maximum dépend de la nature du solvant : les mesures faites sur la vitamine C en solution dans le dioxane, l'alcool éthylique et l'eau montrent l'effet bathochrome obtenu lorsqu'on fait croître le moment dipolaire du solvant. Le cyanure de K intervient dans la stabilité de l'acide ascorbique non par un changement de pH mais par une action chimique : si l'on considère avec l'école anglaise et

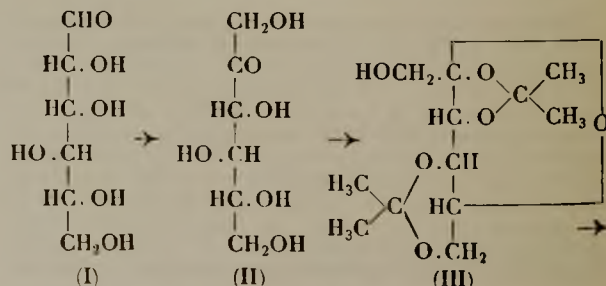
américaine le groupeène diol $\begin{matrix} \text{OH} & \text{OH} & \text{O} \\ | & | & || \\ -\text{C} & = & \text{C} - \text{C}- \end{matrix}$ de la vitamine C ou sa forme tautomère β -cétonique $\begin{matrix} \text{O} & \text{OH} & \text{O} \\ || & | & || \\ -\text{C} & - & \text{CH} - \text{C}- \end{matrix}$, tous deux très instables et tendant par perte de 2 H vers la forme $-\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}-$, comme des systèmes de résonance on est conduit à admettre que CNK stabilise la molécule en bloquant le système. Enfin la première et très faible bande d'absorption semble devoir être rattachée à un départ fortuit d'électrons dans le groupe CO, car elle est la plus faible pour les acides ascorbique et crotonique, ce qui paraît faire intervenir l'influence de l'O en chaîne ou de l'OH sur la liaison C=O.

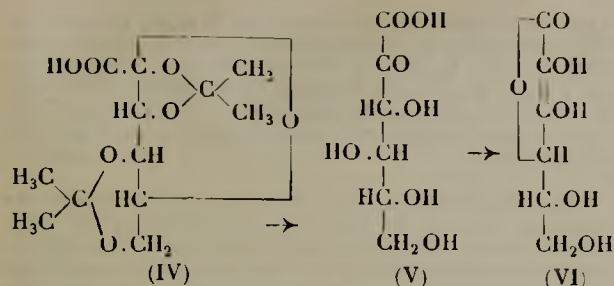


(Allemand.)

Y. MENAGER.

Synthèse de l'acide d-ascorbique à partir du d-sorbose; GÄTZKI K. et REICHSTEIN T. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 456-463). — La synthèse est analogue à celle qu'ont proposée Reichstein et Grüssner (*ibid.*, 1934, **17**, 311) pour l'acide l-ascorbique à partir du l-sorbose. La préparation du d-sorbose à partir du d-galactose a été abandonnée parce que donnant une quantité trop importante de d-tagatose isomère du d-sorbose et, par suite, de mauvais rendements en acide





d-gulosonique. On a donc préparé le *d*-sorbose à partir du *d*-gulose, et l'ensemble de la synthèse a comporté les opérations suivantes : isomérisation du *d* gulose (I) en présence de pyridine : *d*-sorbose (II) cristaux incolores, F. 165°-5-166°; formation du *diacétone-d*-sorbose (III) et oxydation par MnO_4K : acide *diacétone-d*-gulosonique (IV), décomposé à chaud en acide *d*-gulosonique (V), F. 173-174° (déc), *ester méthylique* F. 147-155°; traitement de l'ester à chaud par Na dans CH_4O : acide *d*-ascorbique (VI), F. 176-178°.

(Allcmand.)

Y. MENAGER.

Structure et configuration du perseulose (1-galactose); HANN R. M. et HUDSON C. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 336-340). — La phénylosazone du perseulose, *pentacétate*, F. 117-118°, et la phénylosazone qui est commune au *d*-gala-*l*-gluco- et *d*-gala-*l*-mannoheptose, sont des formes énantiomorphes; il en est de même des pentacétates de ces osazones. La réduction du perseulose par H en présence de Ni Raney fournit du *d*-manno-*d*-gala- et du *l*-gala-*d*-glucoheptitol, ce qui montre que le perseulose est le *l*-galaheptulose.

P. CARRÉ.

Dégradation du perseulose en acide l-galactonique par oxydation; RICHTMYER N. K., HANN R. M. et HUDSON C. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 340-343). — La solution alcaline de perseulose, agitée à l'air, fournit de l'acide *l*-galactonique, ce qui confirme la constitution du perseulose. La γ -*l*-galactonolactone anhydre F. 134°, elle paraît plus stable que le monohydrate F. 66°, et que la forme anhydre F. 112°, de la γ -*d*-galactonolactone. Ce mode de dégradation par oxydation peut être utilisé pour déterminer les constitutions de certains sucres.

P. CARRÉ.

Dégradation du sedoheptulose en acide d-altronique par oxydation; RICHTMYER N. K., HANN R. M. et HUDSON C. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 343-345). — L'oxydation du sedoheptulose par l'air en solution alcaline, fournit de l'acide *d*-altronique, ce qui confirme la constitution *d*-altronheptulose attribuée à ce sucre par Ettel (*Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, 1932, **4**, 504). Le sedoheptulose peut servir de matière première pour la préparation des sucres rares, le *d*-altriose et le *d*-ribose.

P. CARRÉ.

Structure de l'acide aldobionique du mucilage de la graine de Lin; TIPSON R. S., CHRISTMAN C. C. et LEVENE P. A. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, 609-620). — On a préparé l'acide aldobionique du mucilage de la graine de Lin suivant la méthode de Anderson E et Crowder J. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 371), légèrement perfectionnée. On l'a méthylié par $\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5$ + HONa , puis esterifié par le diazométhane et enfin méthylié à fond par la méthode de Purdie; on a ainsi obtenu un mélange des formes α et β de l'ester méthylique du pentaméthylmethylaldobionide $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$, $\text{Eh}_{0,1-0,2}$: 165-16° dont on a pu obtenir une des formes cristallisée hexagone, F. 93-94°, $[\alpha]_D^{25} = +129,8$ (H_2O) et l'autre à l'état sirupeux, $n_D^{25} = 1,4675$. L'hydrolyse acide du mélange des 2 formes a donné : 1° l'acide triméthyl-

2.3.4-d-galacturonique, identifié par condensation avec $\text{CH}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$, ce qui a fourni le triméthyl-*2.3.4*- α -méthyl-*d*-galacturonide antérieurement décrit (Levene P. A. et Kreider L. C., *ibid.*, 1937, **120**, 597); 2° un diméthylrhamnose $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$, cristaux (éther + pentane), F. 94-95°, $n_D^{25} = 1,4711$, $[\alpha]_D^{25} = +18,2$ (H_2O) qui s'est montré identique au diméthyl-*3.4-l*-rhamnose décrit par Ilaworth W. N., Hirst E. L. et Miller E. J. (*J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2409) et qui, par ailleurs, a donné une lactone identique à la diméthyl-*3.4-d*-rhamnonolactone. On conclut, en tenant compte des travaux antérieurs de Anderson et Crowder, que l'acide aldobionique du mucilage de la graine de Lin est le (*d*-galacturonopyranosido)-*2-l*-rhamnose. R. TRUHAUT.

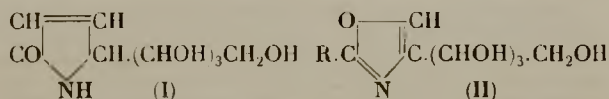
La configuration de la glucosamine (chitosamine); ILAWORTH W. N., LAKE W. H. G. et PEAT S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 271-274). — La chitosamine, l'aminohexose de la chitine, a été décrite comme une glucosamine et comme une mannosamine; les essais faits jusqu'à présent pour déterminer la configuration de la chitosamine ont échoué parce que la désamination est accompagnée d'une transposition de Walden. Il est montré que la chitosamine est une glucosamine; le diméthyl-4.6-anhydro-2.3-méthylmannoside, F. 69°, traitée par NH_3 , fournit un dérivé de l'amino-3-altriose et de l'amino-2-glucose qui est identique avec la chitosamine. L'acétylation du diméthyl-4.6-aminométhylhexoside fournit un mélange de diméthyl-4.6-acétamido- β méthyl-*d*-altropyranoside, F. 150°, et de diméthyl-4.6-acétamido- $2.\beta$ méthyl-*d*-glucopyranoside, F. 187°, méthyliés en triméthyl-2.4.6-acétamido- β méthylaltrioside, F. 116°, et en triméthyl-3.4.6-acétamido- $2.\beta$ méthyl-*d*-glucopyranoside, F. 195-196°. P. CARRÉ.

Quelques dérivés de la glucosamine méthyliée; CUTLER W. O. et PEAT S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 274-279). — L'étude des stabilités relatives envers les acides des formes α et β des N-acétyl-triméthyl-méthylglucosaminide, N-acétyl-triméthyl-benzylglucosaminide, N-benzoyl-triméthyl-méthylglucosaminide, et N-benzoyl-triméthyl-benzylglucosaminide, montre que la forme α est plus stable. β se transformant irréversiblement en α . Les auteurs essayent d'interpréter cette différence de stabilité Tétrabenzoyl- β -méthylglucosaminide, F. 182°; N-benzoyl-triacétyl- β -méthylglucosaminide, F. 222°; N-benzoyl-triméthyl- β -méthylglucosaminide, F. 198°, isomère α , F. 162°; triacétyl- α -benzylglucosaminide, bromhydrate, déc. à 237-240°; tétracétyl- β -benzylglucosaminide, F. 163°; N-acétyl-triméthyl- β -benzylglucosaminide, F. 174°, isomère α , F. 138°; N-benzoyl-triacétyl- β -benzylglucosaminide, F. 216°; N-benzoyl-triméthyl- β benzylglucosaminide, F. 180°, isomère α , F. 184°. L' α -méthylglucosaminide a été transformée par CH_3I en iodure de triméthyl- α -méthylglucosidyl-2-triméthylammonium, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NI}$, sans P. F. défini, décomposé à 160° dans le vide en triméthyl-diméthylaminométhylglucoside $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, $\text{Eh}_{0,03}$: 160°; iodure de triméthyl- β -méthylglucosidyl-2-triméthylammonium, F. 145°.

P. CARRÉ.

L'action des alcalis sur la N-acétylglucosamine; MORGAN W. T. J. (*Chemistry Industr.*, 1938, **57**, 1191). — Si on chauffe une solution de cette substance en présence d'un alcali dilué on obtient une coloration rouge pourpre par addition ultérieure de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde acidulé par ClH (réactif d'Ehrlich). On a pensé à la formation d'un pyrrole de la forme (I) ou d'un oxazole substitué (II). Il a été montré que les dérivés N-propionylé, N-isobutyrylé, N-triméthylacétylé, N-benzoylé et N-*o*-bromobenzoylé donnent une réaction colorée tandis que leurs semicarbazones n'en donnent pas. La formation d'un dérivé pyrrolique ne peut avoir lieu pour les trois derniers dérivés tandis qu'une énolisation, avec formation subsé-

quente d'un oxazole substitué (II), est possible. Des oxazols authentiques tels que les dérivés méthyl-2, diméthyl-2,4 et phényl-2-méthyl-4 donnent une coloration identique avec le réactif d'Ehrlich. Deux molécules de N-acétylglucosamine peuvent également se condenser ensemble sous l'action de l'alcali en donnant un dérivé pyrazinique puisque la N-acétylaminoacétaldéhyde se condense ainsi en N-diacétylpyrazine qui donne une réaction colorée positive et le méthyl-2-oxazole attendu n'est pas formé. Le N-benzoylaminoacétaldéhyde se comporte de même. Le produit résultant de l'action d'un alcali sur la N-acétylglucosamine est rapidement hydrolysé en cette substance par ClH 0,02 n à 18° mais cette hydrolyse n'est que partielle.



L. SAUVE.

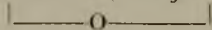
Acétylation des glucides par le cétène; HURD C. D., CANTOR S. M. et ROE A. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 426-428). — Les glucides peuvent être acétylés par le cétène, dans l'acétone; la réaction est catalysée par une trace d'acide sulfurique. L' α -méthylglucoside donne l' α -méthyltriacétylglucoside puis l' α -méthyltétracétylglucoside; l' α -méthyltriphénylméthyl-6-glucoside donne un triacétate F. 80-83°; le diméthylcétal-1.2 du glucose est acétylé en diméthylcétal du triacétyl glucose, F. 74°. La pyridine ne convient pas comme solvant pour les réactions d'acétylation par le cétène. Le composé $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, F. 109°, formé par réaction du cétène avec la pyridine ne se forme pas par la réaction de la pyridine avec l'acétylcétène ou avec l'acide déhydroacétique.

P. CARRÉ.

β -Méthylmannofuranoside cristallisé et mannosédiméthylacétal; PACSU S. et SCATTERGOOD A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 534-535). — Il a été isolé des liqueurs mères de la préparation de l' α -méthylmannofuranoside, par l'intermédiaire de sa combinaison chlorocalcique $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le β -méthylmannofuranoside cristallisé, F. 47°, $\alpha_D^{20} = -107^\circ$ en solution aqueuse. On a aussi préparé le diméthylacétal de *d*-mannose, F. 101°, $\alpha_D^{20} = 0^\circ,6$, à partir du pentacétate du mannose diéthylmercaptal.

P. CARRÉ.

Esterméthylique de la saccharolactone; REEVES R. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 664-665). — On a préparé l'ester méthylique de la saccharolactone <3.6>, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_7$, F. 113-114°, dont la structure a été démontrée par scission par l'acide périodique et oxydation en acides oxalique et *d*-tartrique; dérivé benzylidénique, F. 237-238°; cet ester, traité par le diazométhane, donne le dérivé diméthylé de l'ester lactonique non saturé $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)-\text{CO}$, F. 87-88°;



par action de NH_3 l'ester méthylique de la saccharolactone donne la diamide de l'acide saccharique, F. 176-178°.

P. CARRÉ.

Pentacétate de l'éthylhémicétal de l'aldéhydo-d-mannose; WOLFROM M. L., KONIGSBERG M. et WEISBLAT D. I. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 574-576). — On a préparé, par les réactions habituelles le pentacétate de l'éthylhémicétal de l'aldéhydo-d-mannose, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, F. 112-113°, qui présente la mutarotation dans l'alcool, $+40^\circ,5 \rightarrow +30^\circ$, et dans CHCl_3 , $+34^\circ \rightarrow +20^\circ$. Les structures acycliques attribuées à l'oxime, F. 120-123°, et à la semicarbazone, F. 177-178°, du pentacétate du *d*-mannose, sont confirmées. On a désaminé les aldoamides acé-

tylés par NOCl ou par NOBr. On a aussi préparé les monohydrates, du pentacétate de l'acide *d*-galactonique $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, F. 100-101°, et de l'hexacétate de l'acide α -glucoheptonique, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, F. 88-90°. Les monohydrates des pentacétates des acides *d*-gluconique et *d*-galactonique ne sont pas des orthoacides.

P. CARRÉ.

Sur l'inhibition dans l'inversion du sucre de canne; BAUR E. et PREIS H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 437-441). — Les effets inhibiteurs dans les réactions d'hydrolyse et spécialement d'inversion des sucres n'ont donné lieu jusqu'ici qu'à des remarques isolées et jamais à une étude systématique. Des expériences ont été faites par les auteurs sur des inversions très lentes de sucre de canne par SO_4H_2 0,001 n à 50° après addition d'une quantité déterminée du sel inhibiteur à essayer. Les valeurs trouvées pour les constantes d'inversion prouvent que Mn^{++} et Co^{++} ont un effet inhibiteur certain bien que pas très important, puisqu'il est de 10 à 120/0 par rapport à l'hydrolyse en présence de SO_4K_2 . C'est à peu près l'ordre de grandeur de l'inhibition produite par la phénylalanine sur l'oxydation de l'acide ascorbique ou par SO_4Co sur l'oxydation de la leuco-phénosafarine.

(Allemand.)

Y. MENAGER.

Procédé pour extraire de la paille de blé, par traitement à froid avec la soude caustique et les dérivés du chlore, de la cellulose à fibres entières apte à la production du papier de grande résistance; MARSONI C. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 31). — **Etude de la cellulose noble;** DIOTTI G. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 31). — 1^{er} Congrès national pour le développement de l'expérimentation pour l'autarchie industrielle.

Observations sur la précipitation fractionnée et sur la viscosité des acétates de cellulose; LEVI G. R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 589-592). — Pour ne pas avoir d'anomalies dans les déterminations de la viscosité des esters de la cellulose, il faut éviter de les dessécher en présence de traces de certains solvants. On observe un abaissement notable de la valeur de la viscosité lors d'un broyage assez poussé du produit avant la mise en solution.

M. MARQUIS.

L'extraction des hémicelluloses contenues dans diverses matières végétales. Etude quantitative; YANOVSKY E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 95-100). — Etude de l'extraction des coques d'arachide, de l'enveloppe des grains de riz et de la pulpe de betterave par des solutions acides ou alcalines de diverses concentrations et à différentes températures. Les deux premières substances présentent des courbes d'extraction normales tandis que celles qui sont fournies par la pulpe de betterave offrent des anomalies qui sont probablement dues à la présence de pectine.

L. SAUVE.

La constitution de l'hémicellulose A du bois de Chêne; O'DWYER M. H. (*Chemistry Industry.*, 1938, **57**, 1190). — L'hémicellulose-A (I) de l'aubier contient des unités glucose, xylose et acide uronique tandis que celle du cœur ne renferme que ces deux derniers corps. (I) peut être complètement fractionnée par digestion prolongée en présence de takadiastase ou par hydrolyse acide douce.

L. SAUVE.

Fractionnement d'une méthylcellulose soluble dans l'eau; SIGNER R. et LIECHTI J. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 530-534). — On a utilisé pour le fractionnement la polydispersion de la méthylcellulose, ce procédé étant celui qui fournit le moins polydispersé et le plus homogène au point de vue moléculaire. On est parti d'une méthylcellulose technique à

30 0/0 de méthoxyle. Une solution aqueuse à 2,5 0/0 a été soumise à des centrifugations et à des précipitations par SO_4Na_2 alternées. On a ainsi séparé 4 fractions qui ont été purifiées par dialyse et électrodialyse. On a mesuré les viscosités : les courbes obtenues montrent que le procédé de fractionnement est efficace, pourvu que le produit initial soit fortement polydispersif. Les fractions diffèrent non seulement par la masse des molécules mais par la teneur en OCH_3 , exception faite pour la dernière fraction qui a les plus petites molécules et une haute teneur en méthoxyle. On a fait également quelques déterminations du volume spécifique en solution aqueuse et trouvé que ce volume varie à peu près linéairement avec la teneur en OCH_3 . — **Forme et grandeur des molécules de méthylcellulose en solution, déduites des mesures à l'ultracentrifugeuse et au viscosimètre**; SIGNER R. et v. TAVEL P. (*Ibid.*, p. 535-545). — Trois fractions de méthylcellulose ayant été séparées comme il a été dit ci-dessus, on a déterminé sur chacune l'incrément de réfraction, différence entre l'indice de réfraction de la solution et celui du solvant. Cette donnée, jointe à celles qu'ont fournies les mesures de viscosité et les équilibres de sédimentation observés dans la centrifugation, a permis de calculer dans chaque cas les masses des molécules et les vitesses de sédimentation. Les résultats conduisent à attribuer aux molécules de méthylcellulose un facteur de dissymétrie qui croît avec la masse de la molécule et qui dépasse de beaucoup celui des protéines, pourtant très éloignées de la forme sphérique. Les constantes de sédimentation observées se rapprochent d'autre part beaucoup plus des valeurs

calculées pour des ellipsoïdes que des valeurs calculées pour des sphères. Il faut donc exclure pour les molécules de méthylcellulose la forme sphérique, mais on ne peut trancher absolument entre une forme tout à fait allongée et une forme légèrement renflée.

(Allemand.) Y. MENAGER.

Oxydation par l'acide periodique du β -méthyl-D-mannopyranoside; JACKSON E. L. et HUDSON C. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 959-960). — L'oxydation du β -méthyl-D-mannopyranoside, ainsi que du β -méthyl-D-galactopyranoside par une solution aqueuse d'acide periodique, et oxydation ultérieure du produit formé par Br en présence de CO_3Ba , fournit le 4-méthoxy-D-oxydiméthylidiglycolate de Ba, déjà obtenu en appliquant ces réactions au β -méthyl-D-glucopyranoside. Ces trois méthyl-D-aldohexosides ont donc la même configuration β pour C en 1, et ils possèdent la structure pyranoside, ainsi que le fait généralement admettre le résultat de la méthylation. L'oxydation periodique a également confirmé l'homogénéité d'un composé moléculaire, le 7- α -méthyl-D-xylopyranoside-2- β -méthyl-D-xylopyranoside. P. CARRÉ.

L'action de la baryte sur les acides monobasiques des sucres; UPSON F. W., NOYCE W. K. et ALBERT W. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 779-786). — L'acide lactique est le produit principal de la réaction de la baryte 4n, à 140°, sur les acides aldoniques. Ce résultat est interprété en accord avec la règle de la double liaison de Schmidt (*Chem. Rev.*, 1936, **17**, 139). P. CARRÉ.

POLYPEPTIDES ET PROTIDES

Synthèse de la dicholécystine et de l'acide cholécystéique; VELICK S. F., WHITE J. et LEWIS H. B. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 477-481). — On part de l'acide triméthylcholique préparé suivant F. Cortese et L. Bauman (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1393) et on en fait le chlorure suivant les mêmes auteurs (*Ibid.*, 1936, **113**, 779). On condense ce dernier avec l'ester diméthylé de la cystine dans CHCl_3 et on obtient l'ester diméthylé de la di-(triméthylcholyl)-cystine $\text{C}_{62}\text{H}_{94}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$, aiguilles (alcool caprylique chaud), F. 88-90°, dont l'hydrolyse ménagée par HONa dans le dioxane puis par NH_3 dans CH_3O conduit au sel diammonique de la dicholécystine $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ dont, par action de ClH on a préparé l'acide libre ou dicholécystine $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$. L'ester diméthylé de la di-(triméthylcholyl)-cystine a par ailleurs été oxydé par Br_2 en ester méthylé de l'acide triméthylcholécystéique $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_{12}\text{NS}$ dont on a éliminé les groupes formyl par le méthylate de Na pour obtenir le sel disodique de l'acide cholécystéique $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{O}_9\text{NS.Na}_2$.

R. TRUHAUT.

Synthèse des homologues immédiatement supérieurs et inférieurs de la l-carnosine; γ -aminobutyryl-l-histidine et glycyl-l-histidine; HUNT M. et DU VIGNEAUD V. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 43-48). — On a utilisé la méthode générale de Bergmann M. et Zervas L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1932, **65**, 1192). On a condensé l'ester méthylé de l'histidine avec le chlorure de carbobenzoxyglycine dans CHCl_3 à 0°, ce qui a donné la carbobenzoxyglycyl-l-histidine $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$, cristaux ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), F. 175° (corr.), $[\alpha]_D^{25} = +22^\circ$ (H_2O) dont la réduction à l'état de chlorhydrate par H_2 sous pression en présence de noir de Pd a conduit au chlorure de glycyl-l-histidine $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{ClH.H}_2\text{O}$, cristaux ($\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), F. 175° (corr.), $[\alpha]_D^{25} = +25^\circ$ (H_2O). On a par ailleurs préparé l'acide γ -carbobenzoxy-aminobutyrique $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, cristaux ($\text{CHCl}_3 + \text{éther de pétrole}$), F. 69° (corr.) en condensant l'acide β -bromopropionique avec CNNa , réduisant le nitrile obtenu par H_2 en présence de nickel

de Raney à 40-50° et finalement condensant l'acide γ -aminobutyrique avec le chlorure de l'acide benzylcarbonique. En condensant ce dérivé benzylcarbonique avec l'ester méthylé de l'histidine et en appliquant la méthode précédente, on a obtenu la γ -aminobutyryl-l-histidine, isolée sous forme de sulfate $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3\text{SO}_4\text{H}_2$, cristaux ($\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), F. 235° (corr.), $[\alpha]_D^{25} = +5^\circ$ (H_2O). Contrairement à la l-carnosine, aucun des 2 peptides synthétisés ne produit, même à des doses vingt fois supérieures, de diminution de la pression sanguine.

R. TRUHAUT.

Recherches sur les amino-acides et les peptides multivalents. XI. Synthèse de la diglycyl-l-cystine; GREENSTEIN J. P. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, 241-243). — On a condensé le chlorure de carbobenzoxyglycolle avec la l-cystine dans l'éther alcalin et on a obtenu la dicarbobenzoxyglycyl-l-cystine $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$, aiguilles (acétate d'éthyle), F. 142° qui, réduit par Na dans NH_3 liquide, a conduit à la diglycyl-l-cystine $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, longs prismes (H_2O), $[\alpha]_D^{24} = +108^\circ$ (ClHn). Le peptide est rapidement hydrolysé par l'érepsine intestinale brute mais n'est pas attaqué par la carboxypeptidase.

R. TRUHAUT.

L'aspartylhistidine; GREENSTEIN J. P. et KLEMPERER F. W. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, 215-250). — On a condensé l'anhydride de l'acide N-carbobenzoxy-l-aspartique avec un excès d'ester méthylé de la d-histidine dans CHCl_3 et on a obtenu l'ester méthylé de la N-carbobenzoxy-l-aspartyl-d-histidine $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_4$, F. 95-105° (déc.) qui, par saponification, a donné la N-carbobenzoxy-l-aspartyl-d-histidine $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{H}_7\text{N}_4$, longues aiguilles, F. 171° (déc.) qui, soumis à l'hydrogénation catalytique en présence de Pd en milieu faiblement acétique, fournit la l-aspartyl-d-histidine $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, longs prismes (H_2O chaude + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), F. 210°, $[\alpha]_D^{20} = -6^\circ$ (H_2O). On a déterminé les constantes de dissociation apparentes des groupes actifs acides ou basiques du peptide comparativement

avec son isomère : la β -aspartylhistidine de du Vigneaud V. et Hunt M. (*Ibid.*, 1938, **125**, 269).

R. TRUHAUT.

Obtention de matières plastiques à partir du soja. Plastification du protéide durci; BROTHER G. H. et MC KINNEY L. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 84-87). — Les polyalcools et plus spécialement l'éthylène-

glycol (I) donnent des résultats satisfaisants tandis que les alcools monohydroxylés primaires, les esters, les cétones et les huiles ne peuvent convenir. (I) augmente l'absorption de H_2O de 10 à 21 0/0 mais l'addition d'acide oléanique et de tristéarate d'Al ramène cette proportion à 17-18 0/0.

L. SAUVE.

DIVERS

Les agressifs chimiques de l'après-guerre; Izzo A. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 8-11). — Exposé des diverses théories imaginées pour expliquer, en se basant sur leur constitution chimique, le pouvoir agressif des substances utilisées jusqu'ici. On étudie ensuite les différents composés qui pourraient éventuellement être substitués aux gaz de combat.

G. LAPLACE.

Sur l'acide pantothénique, analyse et détermination des groupes constituants; WILLIAMS R. J., WEINSTOCK H. H., ROHRMANN E., TRUESDALL J. H., MITCHELL H. K. et MEYER C. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 454-457). — L'analyse du sel de Ca de l'acide pantothénique correspond à $(C_8H_{14}O_5N)_2Ca$. La molécule contient un CO_2H , 2 OH et probablement un groupe amide substitué. Il n'a pas été trouvé de groupe amino, imino, amine tertiaire, amide simple, CH_3O , méthylimino, aldéhyde, cétone, ni de double liaison, ni de noyau aromatique.

P. CARRÉ.

Extraction du caoutchocol; MARKER R. E. et WITTE E. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 585-586). — Le caoutchocol $C_{30}H_{50}O$, F. 205-210° (déc.), a été retiré de l'extrait de caoutchouc brut; il ne précipite pas la digitonine; il forme un monoacétate, F. 247°, un dibromure $C_{30}H_{50}OBr_2$, F. 186-190° (déc.), acétate du dibromure, F. 205-210°; il est hydrogéné en dihydrocaoutchocol $C_{30}H_{52}O$, F. 188°, lequel est oxydé par CrO_3 en dihydrocaoutchicone $C_{30}H_{50}O$, F. 210°, semicarbazone, F. 249-250° (déc.).

P. CARRÉ.

Applications électriques du polystyrène; MATHESON L. A. et GOGGIN W. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 334-338). — Revue des propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques de cette substance qui peut être usinée ou moulée sous pression ou bien encore être utilisée sous forme de solutions dans les carbures aromatiques, les cétones, etc.

L. SAUVE.

La laque blanche. Sur les facteurs qui influencent la conservation; MURTY N. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 235-239). — Le traitement de la laque brute doit être soumis à un contrôle sévère afin d'obtenir des substances résistantes au vieillissement. Il y a intérêt à avoir la laque dans un état le plus près possible de la solution vraie, ce qui nécessite une proportion suffisante de CO_3Na_2 pour éviter qu'une partie de la matière ne reste à l'état colloïdal. L'addition rapide du décolorant fournit des laques moins résistantes et il y a avantage à opérer graduellement. Pour la précipitation, CH_3CO_2H est préférable à SO_4H_2 , ClH ou NO_2H mais on peut ajouter l'acide minéral jusqu'à ce que le pH de la solution soit 7,3 puis terminer avec CH_3CO_2H . Dans la neutralisation, il est bon de maintenir la suspension très faiblement alcaline car le résidu alcalin paraît être un retardateur de polymérisation. Contrairement aux affirmations de certains auteurs, ni la présence de Cl_2 libre, ni son élimination par un traitement antichlore ne semblent affecter la qualité de la laque blanche.

L. SAUVE.

La stabilité diélectrique des isolants celluloseux imprégnés d'huile minérale. Influence des facteurs chimiques; CLARK F. M. (*Ind. Eng.*

Chem., 1939, **31**, 327-333). — L'huile minérale doit contenir un minimum de composés oléfiniques non saturés solubles et une proportion restreinte (4-8 0/0) de composés aromatiques non saturés. La présence d'acide stéarique doit être évitée. La proportion de $(C_6H_5)_2$ ajouté pour réduire l'évolution des gaz provoquée par la décharge électrique, doit être inférieure à la limite de solubilité de ce corps dans l'huile. La présence d'une chaîne paraffinique $[(C_6H_5CH_2)_2]$ provoque l'instabilité diélectrique.

L. SAUVE.

Sur l'analyse chimique des substances plastiques organiques artificielles et des laques synthétiques; BANDEL G. (*Angew. Chem.*, 1938, **51**, 570-574). — L'auteur donne une marche systématique pour déterminer les résines et matières plastiques. L'examen de la substance, sa coloration aux U-V, son comportement à la distillation sèche donnent déjà des renseignements précieux. La recherche des éléments et la détermination de l'indice de saponification permettent de les classer dans l'une des six catégories indiquées (tableaux). On achève la caractérisation à l'aide de réactions spécifiques.

G. VIEL.

Application à chaud des laques à base de nitrocellulose; NELSON H. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 70-75). — La viscosité de ces laques est considérablement abaissée par la température. Il est donc possible de doubler la concentration ordinaire en nitrocellulose et par conséquent de réduire ainsi de moitié le nombre de couches à appliquer.

L. SAUVE.

Quelques aspects de l'industrie de la viscose; HEAVEN G. S. (*Chemistry Industry.*, 1939, **58**, 66-69). — Conférence.

Caractéristiques et composition de l'huile des graines du melon d'eau; NOLTE A. J. et VON LÖSECKE H. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 889-891). — Les caractéristiques de l'huile de graine de melon d'eau (*Citrullus vulgaris*) sont les suivantes : $D_4^{20} = 0,9197$; $n_D^{20} = 1,4669$; indice d'acide, 0,42; indice de saponification, 197,4; indice d'iode, 133,8; indice de Reichert-Meissl, 0,29; indice de Palenske, 0,72; indice de Hehner, 89,2; indice d'acétyle, 7,5; insaponifiable, 1,19; acide palmitique, 8,84 0/0; acide stéarique, 5,61 0/0; acide arachidique, 0,72 0/0; acide oléique, 13,03 0/0; acide linoléique, 68,38 0/0.

P. CARRÉ.

Diélectriques liquides. Propriétés chimiques, physiques et électriques de systèmes composés de savons de plomb ou de cuivre dans la paraffine liquide; PIPER J. D., FLEIGER A. G., SMITH C. C. et KERSTEIN N. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 307-317). — La présence de savons de Cu dans une huile ne semble pas augmenter la conductibilité de cette dernière, même à des concentrations supérieures à celles qui sont observées dans la pratique. Cependant, si on traite une huile contenant un sel de Cu soluble (abiétate) par un acide dont le savon de Cu est insoluble dans cette huile ou par ce dernier, il y a formation d'un savon mixte et on observe un accroissement de la conductibilité. Les constantes diélectriques d'un système dépendent donc moins de la concentration en savons

que de la condition physique de ce système. Les savons de Pb semblent être moins solubles que les savons de Cu correspondants. Etude des savons de Pb et de Cu des acides hydroxystéarique, stéarique, palmitique, myristique, laurique, caprique, pélargonique, caprylique, cyclohexane-carboxylique, undécyléique, crucique et abiétique dont la présence a été signalée dans la détérioration des huiles de transformateurs en présence de O_2 et de métaux.

L. SAUVE.

La catalyse acide dans l'ammoniac liquide. L'ammonolyse des huiles naturelles; BALATY V. F., FELLINGER L. L. et AUDRIOTH L. F. (*Ing. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 280-282). — $ClNH_3$ catalyse l'ammonolyse des huiles et graisses par NH_3 liquide. Des mélanges d'amides ont été préparés ainsi à partir des huiles d'Olive, de Coton, de Maïs, de Soja, de Castor, de Lin, d'Abrasin et de Perilla.

L. SAUVE.

La contamination de l'huile de baleine par l'huile de chauffage; BOLTON E. R. et WILLIAMS K. A. (*Analyst.*, 1938, **63**, 84-93). — De très petites quantités d'huile de chauffage introduites dans l'huile de baleine la rendent inutilisable pour certains usages. Une proportion de 0,01 0/0 en change la couleur, et ces traces d'huile de chauffage ont pour effet d'en retarder sérieusement l'hydrogénation. Deux méthodes sont décrites pour la détermination de traces d'huile minérale dans l'huile de baleine : la première consiste, après plusieurs saponifications et extractions des substances insaponifiables à prendre l'indice d'iode de la fraction insaponifiable de l'huile de chauffage par la méthode aux sels de pyridine; la seconde méthode, basée sur les procédés chromatographiques, consiste à faire passer une solution de l'huile examinée dans l'éther de pétrole à travers une colonne d'alumine activée et à recueillir le dépôt de corps asphaltiques produits. Ces méthodes permettent de déceler et de mesurer des quantités allant de 0,005 à 0,02 0/0 d'huile de chauffage.

G. LAPLACE.

Sur la connaissance de la chasmanthine; WESSELY F. et SCHÖNOL V. (*Monatsh.*, 1937, **71**, 10-26). — Description de l'extraction et de la purification de la chasmanthine, $C_{20}H_{32}O_7$, F. 246°. La chasmanthine contient un groupe lactone, donne un dérivé monométhylé et un dérivé monoacétylé contenant aussi un groupe lactone. Traitée par un alcali, elle donne un mélange de 2 isomères qu'on n'a pas obtenu à l'état de pureté. L'hydrogénation de ces deux chasmanthines A et B donne un seul acide avec absorption de $3H_2$ et cet acide est très voisin sinon identique avec l'acide hexahydro-palmarique. Par la méthylation des deux chasmanthines on obtient aussi des produits très voisins de la méthylpalmarine. Par acétylation de la chasmanthine, on obtient un produit (I) F. 294° avec l'anhydride acétique et un produit (II) F. 271° avec l'anhydride et l'acétate de Na. L'hydrogénation de I donne, après hydrolyse du groupe acétyle, l'acide hexahydro-chasmanthique. L'acétyle II au contraire donne l'acide acétyl-hexahydro-palmarique.

H. WAHL.

Recherches sur l'agar-agar; NEUBERG G. et SCHWITZER C. H. (*Monatsh.*, 1937, **71**, 47-66). — On a pu isoler un certain nombre de produits différents de l'agar-agar de Zava. D'une part des produits solubles dans l'eau ou produits A contenant du soufre et des produits B insolubles dans l'eau, exempts de soufre. La dégradation hydrolytique par l'acide bromhydrique à froid a permis d'isoler un acide H contenant 4,3 0/0 de soufre. L'élimination enzymatique du soufre de la fraction A₃ ne donne pas de composé réducteur, mais celle de H en donne. On a pu préparer un composé contenant 18 0/0 de soufre en traitant l'agar-agar par SO_3H_2 .

H. WAHL.

Recherches sur les alcaloïdes de Han-fang-chi, la fangchinoline, une déméthyltétandrine; CHUANG C. K., HSING C., KAO Y. S. et CHANG K. J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 519-525). — On a retiré de 14,7 kg. de la drogue « Han-fang-chi », 146 g. de tétandrine $C_{25}H_{42}O_6N_2$, F. 216-217°, $n_D^{20} = +285$, 7 dans $CHCl_3$, et 36 g. de fangchinoline $C_{37}H_{40}O_6N_2$, F. 237-238°, $n_D^{20} = +255$, 1, picrate, F. 186° (dec.); cette dernière est transformée en tétandrine par méthylation au moyen du diazométhane. L'éther éthylique de la fangchinoline. F. 116-117°, a été oxydé par MnO_4K en acide méthoxy-4-diphényl-éther-3.4-dicarbonique-1.1', F. 313-314°, ester diméthylque, F. 78-79°.

P. CARRÉ.

La delphinine; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 361-366). — On a préparé la delphinine à partir des semences de *Delphinium sta. physagria* suivant le procédé de Markwood L. N. (*J. Am. Pharm. Assn.*, 1927, **16**, 928). La formule obtenue pour l'alcaloïde $C_{33}H_{45}O_9N$ diffère légèrement de celle indiquée par Walz T. (*Arch. d. Pharm.*, 1922, **260**, 9), ainsi que par Keller O. (*Arch. d. Pharm.*, 1925, **263**, 274), puis Markwood : $C_{33}H_{45}O_9N$. On en a préparé le chlorure $C_{33}H_{45}O_9NClH$, aiguilles (CH_3O + éther), F. 208-210°. On a confirmé la présence de 4 OCH_3 et libéré par saponification alcaline de l'acide benzoïque et CH_3CO_2H ; on a entrevu en outre la présence d'un OH. Par hydrogénation catalytique par H_2 sous pression en présence d' O_2Pt en milieu acétique, on a préparé une hexahydro-delphinine $C_{33}H_{51}O_9N$, cristaux (éther), F. 192-193° donnant à la saponification de l'acide hexahydrobenzoïque, ce qui prouve que l'hydrogénation porte sur la portion benzoïque de la molécule; par fusion alcaline, on a pu obtenir de la méthylamine, ce qui prouve la présence d'un groupe $N \cdot CH_3$; enfin, par oxydation avec MnO_4K en milieu acétonique, on a retrouvé la substance « X. 224° » de Keller $C_{28}H_{37}O_9N$, aiguilles ($CHCl_3$ + C_2H_6O), F. 218-220°, qui retient les groupes benzoyl et acétyl de la delphinine et dont on discute les rapports avec l'oxonitine dérivée de l'acetonitine.

R. TRUHAUT.

Les alcaloïdes de l'aconit II. Formule de l'oxonitine; JACOBS W. A., ELDERFIELD R. C. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 439-446). — L'oxonitine, découverte par Carr F. H. (*J. Chem. Soc.*, 1912, **101**, 2241) dans l'oxydation de l'aconitine avec MnO_4K et retrouvée par Majima R. et Tamura K. (*Ann. Chem.*, 1936, **526**, 116) dans l'oxydation de la mésoaconitine, n'a pas la formule proposée par ces derniers auteurs : $C_{32}H_{41}O_{12}N$, mais la formule $C_{33}H_{42}O_{12}N$. Un certain nombre de dérivés ont été préparés : hexahydrooxonitine $C_{33}H_{46}O_{12}N$ (par action de H_2 sous pression en présence d' O_2Pt en milieu acétique) prismes (C_2H_5O), F. 253°; pyrooxonitine, préparée suivant Majima R. et Sugimoto H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1925, **58**, 2049) mais ayant comme formule $C_{31}H_{39}O_{10}N$ et non $C_{30}H_{37}O_{10}N$ et donnant par hydrogénation par H_2 sous pression en présence d' O_2Pt en milieu alcoolique l'hexahydropyrooxonitine $C_{31}H_{43}O_{10}N$, plaquettes (acétone + éther), F. 160-163°. L'oxonitine, chauffée en tubes scellés avec CH_4O + ClH , a conduit avec dégagement de CO_2 , à une base $C_{31}H_{43}H_{10}N$ ou $C_{32}H_{47}O_{10}N$, plaquettes (acétate d'éthyle), F. 250° avec suintement préliminaire, renfermant 5 OCH_3 et un $N \cdot CH_3$ dont on compare la production à celle de la base obtenue dans les mêmes conditions à partir de l'α-oxodelphinine (Jacobs W. A. et Craig L. C., *ibid.*, 1939, **128**, 431) et dont l'étude est en cours.

R. TRUHAUT.

Sur les stérine-alcaloïdes (solatubine); ROCKELMEYER H. (*Chimica e Industria*, 1938, **20**, 360). — Recherches sur la position de la double liaison dans la solatubine, la solatubénone et le solatubiène. La double

liaison est en position *meta* par rapport au groupe cétonique dans la solatubénone. Par réduction de celle-ci, on obtient un isomère de la solatubine, ce qui prouve une transposition de la double liaison. Le solatubène possède deux doubles liaisons conjuguées dans deux cycles différents. Les positions sont C₃₋₆ pour la solatubine, C₄₋₅ pour la solatubénone, et C₃₋₄C₅₋₆ pour le diène.
G. VIEL.

Quelques notes sur l'utilisation commerciale de l'anhydride sulfureux liquide dans le blanchiment des textiles; WARD C. F. (*Chemistry Industry*, 1938, **57**, 1182-1183). — Conférence.

Essais de lessivage des bois traités par des mélanges protecteurs contenant des chromates alcalins; RICHARDSON N. A. et LARNER E. E. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 66-68). — Méthode de laboratoire permettant d'apprécier rapidement la valeur des substances protectrices du bois. Les éprouvettes de bois traité sont soumises à un lessivage continu par H₂O à 40-50°. Les résultats montrent que Cl₂Zn et FNa sont totalement éliminés du bois tandis qu'on peut fixer 95 0/0 du Hg absorbé par le bois en traitant ce dernier par des solutions de Cl₂Hg et de Cr₂O₇Na₂.
L. SAUVE.

Le pulpage des bois durs et des bois tendres par l'alcool butylique; MC MILLEN J. M., GORTNER R. A., SCHMITZ H. et BAILEY A. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1407-1409). — Le pulpage des bois durs (tremble, chêne, érable, etc.) par C₄H₉OH aqueux (50 0/0) à 158° est satisfaisant tandis que les bois tendres (pins et sapins) ne sont que partiellement pulpés parce qu'ils renferment une terreur beaucoup plus élevée de lignine résistant à la délignification par C₄H₉OH. Seuls les bois durs fournissent avec ce procédé des pulpes utilisables commercialement.
L. SAUVE.

La réaction de l'acide thioglycolique avec la lignine; AHLM C. E. et BRAUNS F. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 277-280). — Les auteurs se sont proposés de déterminer si la combinaison de l'acide thioglycolique avec la lignine se produisait avec formation d'un groupe hydroxyle supplémentaire. L'étude de la méthylation du composé formé, par le diazométhane, par le sulfate de méthyle, puis par le diazométhane, ainsi que l'hydrolyse du produit méthylié n'indique pas la présence d'un nouvel hydroxyle par molécule d'acide thioglycolique combiné, ni qu'un hydroxyle de la lignine est disparu. La saponification du produit de méthylation, ainsi que la méthylation par le sulfate de méthyle et la soude, est toujours accompagnée d'une séparation des groupes thioglycoliques. Par action du phénol sur la lignine thioglycolique, une partie des groupes thioglycolique est remplacée par le groupe phénol.
P. CARRÉ.

Recherches sur la lignine et ses dérivés, l'éthanololyse du bois de sapin; CRAMER A. B., HUNTER M. J. et HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 509-516). — L'éthanololyse du bois de sapin par l'alcool + ClH, fournit, en outre de l'éthanol-lignine insoluble dans l'eau, un mélange d'huiles distillables représentant environ 8,2 0/0 du poids de lignine contenue dans le bois; ce mélange contient des produits neutres, aldéhydiques, acides et phénoliques, parmi lesquels on a identifié l' α -éthoxypropiovératrone, F. 81-82°, dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 140-141°, identique avec le produit synthétique obtenu à partir de l' α -bromopropiovératrone, F. 89°, (α -iodo correspondante, F. 95°), par l'intermédiaire de l' α -actoxypropiovératrone, F. 65-66°, et de l' α -oxypropiovératrone, Eb_{0,01}: 140°; la condensation du vératrol avec le chlorure d' α -éthoxypropionyle par Cl₃Al donne une substance (?) F. 81-82°, mais différente de l' α -éthoxypropiovératrone; le vératrol a aussi été

condensé avec le chlorure de β -éthoxypropionyle en β -éthoxypropiovératrone, F. 50-51°, dinitrophénylhydrazone, F. 167-168°. L' α -éthoxypropiovératrone isolée des produits d'éthanololyse du bois dérive probablement de l' α -oxypropiovanillone qui est présente comme telle dans le bois ou qui est formée par scission d'un complexe moléculaire relativement simple.
P. CARRÉ.

Recherches sur la lignine et ses dérivés, éthanololyse du bois d'érable; HUNTER M. J., CRAMER A. A. et HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 516-520). — L'éthanololyse du bois d'érable, par l'alcool + ClH, fournit, à côté de l'éthanol-lignine insoluble dans l'eau, un mélange d'huiles distillables représentant environ 20 0/0 du poids de lignine contenu dans le bois, ce mélange d'huile contient des produits neutres, acides, aldéhydiques et phénoliques. Les constituants principaux de la fraction phénolique ont été identifiés, par analyse et par synthèse, avec l' α -éthoxypropiovératrone, F. 81-82°, et avec l' α -éthoxypropiosyringone, sirupeux, Eb_{0,007}: 160-180°, *p*-nitrobenzoate, F. 141-142°,5; cette dernière a été préparée à partir de l' α -bromo-triméthoxy-3,4,5-propiophénone, F. 83-84°, laquelle est transformée par SO₂H₂ concentrée en α -bromopropiosyringone, F. 89-90°, puis par l'acétate de Na en α -actoxypropiosyringone, F. 172-173°, qui, traité par l'alcool + ClH donne l' α -éthoxypropiosyringone, C₆H₂(OH)(OCH₂)₂.CO.CH(OC₂H₅).CH₃. Il est probable que l' α -oxypropiovanillone et l' α -oxypropiosyringone, ou leurs isomères de dismutation, forment les unités élémentaires dont sont composés les lignines natives dont dérivent les lignines des bois durs par condensation et polymérisation.
P. CARRÉ.

Les constituants aldéhydiques des produits d'éthanololyse des bois de sapin et d'érable; BRICKMANN L., PYLE J. J. et HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 523). — Il a été isolé de ces produits une semicarbazone F. 210-210°,5, qui correspond à un aldéhyde C₅H₂(OH)⁽⁴⁾(OCH₂)₂^(3,5)R⁽¹⁾, dans laquelle R est probablement CO.CH₂.CHO.
P. CARRÉ.

L'éthanololyse des bois de sapin et d'érable; BRICKMAN L., PYLE J. J., MC CARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 868-869). — L'éthanololyse des bois de sapin et d'érable a été réalisée avec des rendements plus élevés que ceux antérieurement obtenus (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 523), en opérant à l'abri de l'air, ce qui évite la formation de produits acides. On a déterminé, dans les huiles d'éthanololyse, les proportions de produits, combinables au bisulfite, solubles dans le bicarbonate de Na, solubles dans les alcalis, et neutres (tableau numérique p. 869).
P. CARRÉ.

Equilibre de phase dans les systèmes d'hydrocarbures. Coefficient Joule-Thomson pour le méthane; BUDENHOLZER R. A., SAGE B. H. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 369-374). — Détermination entre 21 et 104°,4 et sous des pressions allant jusqu'à 105 kg/cm². Les résultats expérimentaux sont présentés sous forme de graphiques et de tables.
L. SAUVE.

Recherches sur la détérioration des huiles isolantes; BALSBAUGH J. C. et ONCLEY J. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 318-326). — Etude critique de tests chimiques, physiques et électriques.
L. SAUVE.

Susceptibilité de la gazoline au plomb-tétréthyle; HENDERSON L. M., ROSS W. B. et RIDGWAY C. M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 27-30). — Les gazolines traitées par le plombite de Na et S exigent une proportion plus élevée de Pb(C₂H₅)₂ pour l'obtention d'un indice d'octane donné que celles qui ont été soumises à un lavage efficace à HONa.
L. SAUVE.

L'utilisation de l'acide acétique glacial dans le raffinage du pétrole; BHATNAGAR S. S. et WARD P. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 195-199). — L'extraction à contre-courant des pétroles et des huiles lubrifiantes par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ permet d'éliminer, sans pertes excessives en fractions utiles, les substances non-désirables et notamment celles qui provoquent la formation de fumées pendant la combustion du kérosène.

L. SAUVE.

Les buts chimiques de l'industrie du pétrole; FROLICH P. K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 916-922). — Vue d'ensemble sur la production des carburants, des huiles lubrifiantes des résines et matières plastiques tirés du pétrole.

L. SAUVE.

Poids moléculaires approchés des hydrocarbures élevés provenant du fractionnement des huiles lubrifiantes ou d'autres mélanges complexes; LUCY F. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 959). — Le poids moléculaire approché de ces carbures compris entre C_{18} et C_{21} est donné par $M = (T/35)^{2.276}$ où T est la température de distillation (en degrés absolus) sous 1 mm. Il ne semble pas y avoir d'erreurs sérieuses si on descend jusqu'à C_{15} .

L. SAUVE.

Etudes sur la formation du graphite. III. Etude sur la carbonisation de la cellulose et des charbons bitumineux, avec l'aide des rayons X. IV. Anthracite; BLAYDEN H. E., RILEY H. L. et TAYLOR A. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 80-81).

Sur la tourbe ammoniée; DAVIS R. O. E. et SCHOLL W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 185-189). — La teneur en N_2 total (soluble et insoluble) fixé par la tourbe varie avec la durée du traitement, la température, la teneur en H_2O de la tourbe et la concentration en NH_3 .

L. SAUVE.

Hydrogénation des constituants du charbon Fusain; FISHER C. H., SPRUNK G. C., EISNER A., CLARKE L. et STORCH H. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 190-195). — Hydrogénation du fusain à 400-430°, sous 70 kg/cm² et en présence de tétrahydronaphtalène et de SSn. On observe une liquéfaction d'environ 25 0/0. L'hydrogénation est d'abord rapide puis devient difficile, ce qui laisse supposer la présence de deux constituants principaux dont l'un est facilement hydrogéné. Les rapports C:H des résidus d'hydrogénation sont plus élevés que ceux des fusains originaux. Les huiles et goudrons produits sont très analogues à ceux qui sont fournis par l'hydrogénation d'une houille de Pittsburgh. Le fusain n'est donc pas totalement inerte comme on le pensait précédemment.

L. SAUVE.

La recherche et l'industrie du gaz d'éclairage; BRAUNHOLTZ W. T. K. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 45-48). — Conférence.

La nature chimique du goudron libéré par la pulpe de bois pendant la fabrication du papier; EDGE S. R. H. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1938, **57**, 433-436). — L'extraction du dépôt par $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ permet de séparer environ 17 0/0 d'argile et de fibres. Le solvant renferme des acides résineux non-estérifiables ressemblant à de la colophane et leurs produits d'oxydation, des acides gras estérifiables saturés et non saturés de poids moléculaires compris entre 296 et 372. Ces derniers acides ont été séparés en acides « liquides » dont les sels de Pb sont très solubles dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, en acides « solides » dont les sels de Pb cristallisent de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ par refroidissement et en acides « oxydés » dont les sels de Pb sont totalement insolubles dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

L. SAUVE.

Méthode de laboratoire permettant la récupération de l'asphalte des enduits pour routes sans modifier ses propriétés; PRESTON R. et BRANDON T. W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1938, **57**, 438-442). — C_6H_6 semble préférable à CS_2 ou CHCl_3 généralement utilisés. Le contact entre le solvant et l'asphalte doit être aussi court que possible car le maintien prolongé en solution diminue la pénétration originale et ce durcissement paraît être associé à la teneur en asphalte. La présence de H_2O pendant l'extraction abaisse aussi de 10 à 150/0 la pénétration originale du bitume.

L. SAUVE.

Résistance de l'asphalte à la thermité; LIMMER AND TRINIDAD LAKE ASPHALTE (*Chemistry Industry*, 1938, **57**, 1146). — L'asphalte ordinaire et l'asphalte spécial imperméable à $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_2$ résistent très bien aux températures de 3500-4000° développées par la combustion d'une charge de 0,700 k. de thermité. Une couche de 25 cm. d'épaisseur assure une protection parfaite du bois et de l'acier.

L. SAUVE.

Sur quelques propriétés des solutions de caoutchouc chloré dans le goudron; SECTION CHIMIQUE DE LA COMPAGNIE URBAINE DU GAZ (*J. Soc. Chemistry Industry*, 1938, **57**, 395-399). — L'addition de faibles teneurs de caoutchouc chloré (1) confère de l'élasticité au goudron mais abaisse sa viscosité. Ces solutions sont cependant thermiquement instables et l'élasticité décroît rapidement avec le temps à 100° (température de préparation et d'application sur routes). Il semble intéressant d'ajouter (1) au goudron sous forme d'une solution dans l'huile de goudron, immédiatement avant l'application.

L. SAUVE.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Résultats de l'ultracentrifugation et de la diffusion dans la chimie des protéides ; SVEDBERG T. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 119-128). — Dans de nombreuses publications et particulièrement dans les précédentes du *Koll. Z.* (1930 **51**, 10 et 1934, **67**, 2) l'auteur a déjà décrit le procédé de son invention et il a établi des formules pour les 2 sortes de déterminations: celle de la constante de sédimentation S :

$$M_s = \frac{RTS}{D(1 - V_s)}$$

où M_s désigne le P. M. ; R la constante des gaz ; T la température ; D la constante de diffusion ; V le volume spécifique partiel de la matière dissoute ; S sa densité ; et celle de l'équilibre de sédimentation :

$$M_c = \frac{2RT \ln C_2/C_1}{(1 - V_s)cd^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

où C_2 et C_1 , désignent respectivement les concentrations aux 2 points dont l'éloignement de l'axe de rotation est x_2 et x_1 ; ω , la vitesse angulaire. Dans le présent rapport à l'Assemblée de la *Kolloid-Gesellschaft* de septembre 1938 à Stuttgart, l'auteur examine la signification des résultats en les discernant en 3 ordres principaux : 1° la détermination de la mono- ou poly-dispersion ; 2° la labilité ou la stabilité de la dissociation et de l'association ; 3° la régularité dans la distribution des P. M. Voici quelques-unes des plus importantes entre les nombreuses connaissances acquises par ce procédé. Parmi les protéides respiratoires intracellulaires, le cytochrome *c*, les ferment jaune de Warburg, la myoglobine ont des P. M. de 17.000, la catalase de 282.000 ; parmi les extracellulaires, les érythrocrurines, les chlorocrurines, les hémocyanines ont des P. M. allant jusqu'à 3.300.000. A l'égard du 2° ordre de résultats, un fait remarquable est que, par exemple, l'hémocyanine d'*Helix pomatia* possède à p_H 6,8 le P. M. 6.740.000 et à p_H 8 des P. M. qui représentent $1/2$, $1/8$ ou $1/16$ de l'unité primitive ; par retour du p_H à 6,8 il y a recombinaison (comme Sørensen l'avait constaté qualitativement). En présence de Ca^{++} et de Mg^{++} la stabilité des unités entières est accrue au point qu'il faut atteindre p_H 9,5 pour remarquer un commencement de dissociation. Quant à la régularité dans l'ordre des P. M., on peut citer le fait que toutes ces unités sont des multiples entiers d'une unité de base dont le poids serait de 17.600 et l'on sait, par exemple, que l'unité pour l'érythrocrurine est double, pour *Ib* quadruple, pour la sérumglobuline octuple de l'unité de base (17.600) ; les hémocyanines ont des unités de poids moléculaires 24, 48, 96, 192 et 384 fois plus grands que l'unité de base. Il n'est donc pas possible de considérer les unités des protéides comme des molécules d'un seul tenant qui résulteraient du groupement d'un grand nombre de restes de polypeptides, ce nombre étant $n \pm 1$, mais il s'agit d'unités constituées d'unités inférieures et, en résumé, de composés micellaires qui doivent être considérés comme des polymères de polymères et des complexes de complexes puisque leurs variations de grandeurs suivent une raison nettement géométrique.

G. MALFITANO.

Analyse à la lumière polarisée de systèmes protide-lipide, observée dans la partie externe

des cellules de la rétine oculaire ; LCHMIET W. J. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 137-148). — L'examen microscopique des bâtonnets rétiens de l'œil de Grenouille en lumière ordinaire et en lumière polarisée, avant et après traitement par l'alcool, l'acide osmique, les sels de Ag et de Au, le glycérol, la chaleur, permet d'admettre l'existence d'unités chimiques de léctine groupées suivant une structure radiale ; le pôle lipophile de ces unités est tourné vers le centre, le pôle hydrophile vers l'extérieur. Les groupements lamellaires seraient accolés avec des lamelles d'unités de protides du côté hydrophile. De même, le pourpre rétinien ou rhodopsine, association de carotène et d'un protéide, serait susceptible de modifier son orientation dans la structure cellulaire de manière que la couleur pourpre puisse apparaître ou disparaître suivant l'état du bâtonnet.

G. MALFITANO.

Séries ioniques en chimie colloïdale et en biologie ; TEUNISSEN P. H. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 158-162). — Si l'on considère l'influence des cations sur la perméabilité des membranes, d'une part, et sur la charge et le changement de signe des mêmes membranes, la série des cations est par exemple dans le 1° cas : $Li < Na < K < Rb$ et dans le 2° cas : $Li < Cs < Na < Rb < K$. Des différences peuvent être aussi constatées suivant la nature des membranes. De plus, en se référant à une théorie de Bungenberg de Jong sur la structure des membranes, l'auteur remarque que l'anion colloïdal étant compensé par Na^+ se comporte autrement qu'étant compensé par Ca^{++} ; dans ce dernier cas la perméabilité des membranes augmente. Les colloïdes biologiques seraient des électrolytes de poids moléculaires élevés. Lorsque le groupe ionogène est moins polaire que H_2O , l'énergie d'hydratation est plus grande que l'énergie de combinaison ; pour opérer le changement de signe il faut alors une concentration d'ions ordinaires plus grande et c'est le contraire qui a lieu si le groupe ionogène est plus polaire que l'eau.

G. MALFITANO.

Les colloïdes du sang et la signification fonctionnelle de leur transport dans l'organisme ; BENNHOLD H. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 171-179). — L'électrophorèse des protéides et d'autres composés du sérum sanguin permet d'établir si ces composés sont libres ou en combinaisons mutuelles. Par exemple, *Hb* se combine avec le jaune de naphthol additionné au sérum et se déplace vers l'anode ; l'acide urique se déplace vers l'anode sans entraîner l'albumine ; il n'est combiné que d'une manière labile. L'auteur dresse une liste de différents composés très variés tels que la bilirubine, le cholestérol, *Cu*, *Ag*, *Fe*, etc., en indiquant s'ils se déplacent seuls ou accompagnés de protéides.

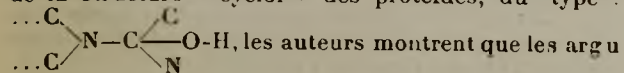
G. MALFITANO.

Etude magnétique de l'équilibre entre la ferrohémoglobine, l'ion cyanure et le cyanure de ferrohémoglobine ; STITT F. et CORYELL C. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1263-1266). — Les mesures de magnétisme et l'étude spectroscopique prouvent qu'il se forme un composé entre la ferrohémoglobine et CN^- . On a étudié par la méthode magnétique la stabilité de ce composé. Celle-ci est moins grande que celle du cyanure de ferrihémoglobine ; environ la moitié de la ferrohémoglobine est sous forme de cyanure dans une solution 0,8 *M* de cyanure alcalin. Le cyanure de ferro-

hémoglobine est diamagnétique, les atomes étant coordonnés en octaèdre de valence autour des atomes de fer; cette structure est analogue à celle de HbO_2 et $HbCO$.

M^{me} M. E. RUMPF.

La structure des protéides; PAULING L. et NIE-MANN C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1860-1867). — Après un examen critique des résultats des études de rayons X et des autres arguments donnés en faveur de la structure « cyclol » des protéides, du type :



M^{me} M. E. RUMPF.

Cinétique de la destruction de la tyrosine combinée, dans la molécule d'ovalbumine, par l'énergie radiante ultra-violette; BERNHART F. W. et ARNOW L. E. (*J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 733-736). — La destruction, par les rayons U.-V., de la tyrosine combinée à l'albumine est une réaction du premier ordre (comme dans les autres cas antérieurement examinés); elle est environ deux fois plus grande au contact de l'air qu'en atmosphère privée d'oxygène.

P. HENRY.

Structure des protéides; BERNAL J. D. (*Proc. roy. inst. Great Britain*, 1939, **30**, 541-557). — Importante revue sur la question.

Les propriétés et la structure des couches minces de protéides; LANGMUIR I. (*Proc. roy. inst. Great Britain*, 1939, **30**, 483-496). — Après avoir étudié les causes de l'étalement des couches minces sur l'eau (molécules contenant à la fois des groupements hydrophiles comme -OH et des groupements hydrophobes comme -CH₃) on décrit les phénomènes élémentaires observables avec les couches monomoléculaires sur les surfaces aqueuses et l'on montre comment on peut en tirer des méthodes d'étude des protéides.

G. LAPLACE.

Sur la réextension des couches de protéides et sur certaines anomalies de leurs isothermes; DERVICHIAN D. (*C. R.*, 1939, **209**, 16-19). — Des mesures d'aires ont été faites avec le dispositif de Marcelin-Guastalla sur des couches de sérum-albumine, d'ovalbumine et de gliadine soumises à des pressions variables; les réextensions ont été calculées. Les isothermes obtenues par la méthode de Wilhelmy avec les mêmes protéides sur ClH 0,01 N entre 17 et 20° présentent des coudes et des inflexions qui conduisent à penser que, même dans la région relativement condensée, la couche de protéide est formée d'au moins deux phases à deux dimensions.

Y. MENAGER.

Différents états physiques des couches de protéides; DERVICHIAN D. (*C. R.*, 1939, **209**, 156-158). — Essai d'interprétation des résultats récemment obtenus sur divers protéides (*Ibid.*, 1939, **209**, 16), en ce qui concerne les couches A, les couches B, la viscosité, le vieillissement et la réextension.

Y. MENAGER.

Sur des potentiels biologiques à la limite de phases; LUNDEGARDE H. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 167-174). — L'équilibre de Donnan ne peut s'établir à travers une membrane que si celle-ci n'a pas de charge électrique propre. Les expériences sur des racines de Graminées montrent que la charge des membranes

cellulaires ne s'annule que pour p_H 3. En milieu approximativement neutre la membrane est négative et fixe des cations; elle est en même temps électivement perméable pour les cations.

P. REISS.

Sur la préparation et les propriétés du glycolle non dissocié; PRZYLECKI St. J. V., KOLACZKOWSKA M. et GIEDROYC W. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 128-135). — On suppose l'existence, à côté de la forme amphotère, d'une forme indissociée des acides aminés. En solution aqueuse pure les deux sont en équilibre. La seconde existerait surtout dans des milieux peu ionisants. Le glycolle extrait d'une solution acétique anhydre se présente effectivement avec des propriétés différentes de celles de la préparation ordinaire. Le spectre aux rayons X montre des distances plus grandes entre molécules; la densité est entre 1,507 et 1,544 contre 1,605.

P. REISS.

Recherches physico-chimiques sur le glutène méthylé; MATULA J. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 284-291). — De la gélatine pure sèche est mise en suspension dans l'éther et méthylée par le diazométhane. Une solution du corps obtenu présente un p_H de 7,24 contre 5,2 pour le corps non méthylé. La capacité de fixation d'acides n'est pas modifiée par la méthylation; la capacité de fixation de bases est diminuée ou nulle, mais elle augmente avec le temps par saponification du corps méthylé.

P. REISS.

Sur le gonflement de la peau; BALASLA G. et EMOEDI G. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 292-296). — Le gonflement de fragments de peau de Cobaye dans des milieux de différents p_H présente un maximum à p_H 2,9 et un minimum à p_H 6,1 (pas de détermination entre p_H 3 et 6). Les peaux blanches gonflent un peu plus que les peaux pigmentées. Le gonflement à p_H bas est considérablement augmenté sur des fragments de peau provenant d'animaux thyroïdectomisés. Le gonflement de la peau d'animaux nouveaux-nés ne montre ni maximum ni minimum du côté acide; il augmente avec l'alcalinité du milieu.

P. REISS.

Etude électrophorétique de la caséine; MEL-LANDER O. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 240-245). — A l'aide du dispositif cataphorétique de Tiselius on montre que la caséine du lait de Vache contient 3 composantes qui se distinguent par leur vitesse de transport et leur teneur en P.

P. REISS.

Sur l'action de la porphyrine, du cholate, du phosphate et du citrate sur l'autoxydation de l'acide linoléique en solution tamponnée; HINSBERG K. et LAHN G. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 301-312). — On étudie la vitesse de l'oxydation de l'acide linoléique en présence de porphyrine. Cette vitesse est influencée par la nature du tampon utilisé. L'acide cholique s'oppose à l'action catalytique de la porphyrine.

P. REISS.

L'autoxydation de l'acide linoléique en présence de porphyrines; HINSBERG K. et NOWAKOWSKI H. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 313-324). — L'autoxydation de l'acide linoléique est inhibée par les porphyrines dans l'ordre décroissant hémato-, proto-deutéro-, copro- et iso-uroporphyrine. Cet ordre correspond à la richesse des molécules en groupements carboxyliques. De petites quantités de pyridine suppriment toute action des porphyrines.

P. REISS.

Autoxydation photochimique et décomposition biologique de l'eau; YAMAFUJI K., SO K. et TIN H. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 414-421). — Dans les solutions de corps autoxydables (cystéine, acide ascorbique, adrénaline), il se forme au cours de l'oxydation H_2O_2 , même

à l'obscurité. Dans certains extraits de tissus, H_2O_2 se forme à la lumière, mais non à l'obscurité. Toute condition favorisant l'absorption d'oxygène augmente la production de H_2O_2 .
P. REISS.

La dispersion de protéides en solutions aqueuses de formaldéhyde; SMITH A. K., MAX H. J. et HANDLER P. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 347-357). — Etude de l'influence de CH_2O , à différents p_H , sur la dispersion des constituants azotés des protéides de diverses origines, et influence du mode d'addition de l'acide ou de la base dans la solution. P. HENRY.

Conductibilité de la gélatine en solution acide; LEWIS W. K. et BROUGHTON G. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 359-362). — Etude, pour des p_H de 2,4 à 4,9 et à 25°, de la conductibilité de la gélatine en solution dans ClH dilué, et conductibilités séparées des éléments constitutifs de la solution (tableau numérique).
P. HENRY.

Réactions de la peau. VII. Perméabilité et électrophorèse; ABRAMSON H. A. et GORIN M. H. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 335-346). — Etude du mouvement de molécules chargées électriquement qui se trouvent dans les colonnes de liquide, en contact avec l'air remplissant les pores de la peau humaine, soumise à un potentiel électrique. Examen détaillé des trois facteurs du mouvement : migration des ions dans le champ électrique, écoulement électroosmotique global du liquide, et diffusion sur de courtes distances. Démonstration expérimentale de l'importance de ce dernier facteur par la diffusion, dans la peau, d'histamine.
P. HENRY.

L'activité physiologique du potassium est-elle due à sa radioactivité naturelle; GLAZKO A. J. et GREENBERG D. M. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **125**, 405-409). — Na, K et P radioactifs, ne peuvent remplacer K naturel pour maintenir les battements du cœur isolé de Grenouille. Ce résultat jette un doute sur l'hypothèse de Zwaardemaker, qui suppose que les propriétés de K naturel sont dues à sa radioactivité. M. MARQUIS.

L'action physiologique de la radioactivité naturelle et artificielle; HAMILTON J. G. et ALLES G. A. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **125**, 410-413). — On n'observe aucune différence dans l'action physiologique de K et de Rb naturels et dans celle du K et du Rb radioactifs lorsqu'ils sont administrés à des concentrations équivalentes. L'administration de Na radioactif et de l'émanation du radium ne produit aucun effet physiologique décelable.
M. MARQUIS.

Etude de membranes aux rayons X; SPIEGEL-ADOLF M. et HENNY G. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCVII-XCVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Constantes de diffusion et poids moléculaires approchés de l'acide nucléique du virus de la mosaïque du Tabac et de l'acide nucléique de Levure; LORING H. S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXI-LXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Analyse par ultracentrifugation et par électrophorèse des protéides natifs du blanc d'oeuf; YOUNG E. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur la tension de surface et l'activité enzymatique; MARRON T. U. et MORELAND F. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Système hémoglobine-méthémoglobine. Influence de l'urée sur les potentiels d'oxydo-réduction; TAYLOR J. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Propriétés diélectriques de la lactoglobuline et ses rapports avec les ions et les ions dipolaires; FERRY J. D., COHN E. J., ONCLEY J. L. et BLANCHARD M. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXVIII-XXIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la diffusion lumineuse sur les spectres d'absorption des globules rouges non hémolysés; DRABKIN D. L. et SINGER R. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXI-XXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Atténuation progressive de l'insuline par adsorption interfaciale; JOHLIN J. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'acide lactique, comme constituant du système physico-chimique du sang humain; JOHNSON R. E. et WILSON J. W. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLVIII-XLIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur les solubilités des phosphates de calcium; HODGE H. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Besoins en potentiel d'oxydo-réduction d'un anaérobie strict non sporulé; VENNESLAND B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CVI-CVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto-Canada, avril 1939).

Constantes apparentes de dissociation de trente acides barbituriques substitués en fonction de la force ionique et de la température; KRAHL E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LVII-LVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Ionisation des acides barbituriques et des bases anesthésiques en rapport avec leur action anesthésique; CLOWES G. H. A., KELTCH A. K. et KRAHL M. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XV-XVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Lactoflavine et luminescence bactérienne;

M. DODOUROFF (*Enzymologia*, 1938, **5**, 239-243). — Certaines bactéries ne possédant qu'un pouvoir luminescent très faible, isolées à partir de cultures mixtes fortement luminescentes, sont inaptes à opérer la synthèse de lactoflavine. L'addition de celle-ci à leurs cultures rend luminescentes sans modifier leur intensité respiratoire. Il est probable que la flavine ou l'un de ses dérivés constitue l'un des éléments du système enzymatique auquel est due la luminescence des bactéries.

J. ROCHE.

L'absorption ultraviolette du cytochrome c et de $S_2O_4Na_2$; SCHALES O. et BEHRNTS-JENSEN H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 106-111). — Le cytochrome c présente entre 3600 et 3000 Å une absorption ultraviolette très voisine de celle de l'hydrosulfite de sodium, ce qui peut tenir à l'identité de combinaison du soufre aux autres constituants de la molécule dans le sel et dans le pigment (S tétravalent).

J. ROCHE.

Sur le mécanisme de l'électroosmose dans la gélatine; SWYNGEDAUF J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 569).

Mécanisme de l'électroosmose dans les gels de gélatine; SWYNGEDAUF J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 961). — **Electroosmose en gels de gélatine isoélectrique. Rôle de l'hydratation des ions**; (Id., *ibid.*, 964).

Electroosmose dans la gélatine en fonction de la concentration du gel et de la nature de l'ion combiné; SWYNGEDAUF J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 62).

Sur la tensioactivité. Tensioactivité de l'antipyrine et de ses dérivés alcoylés en position 4; GIACALONE A. et DI MAGGIO D. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 122-129). — La détermination de la tensioactivité des substances suivantes : antipyrine, isopropyl-4, isobutyl-4 et isoamyl-4-antipyrine, montre que celle-ci augmente avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée. L'activité pharmacologique augmente avec la tensioactivité. La règle de Traube a été vérifiée pour la série homologue isopropyl-, isobutyl- et isoamyl-antipyrine. La comparaison de la tensioactivité de l'antipyrine avec celle du pyramidon montre que celui-ci est plus tensioactif, ce qui est en accord avec sa plus forte action pharmacologique.

M. MARQUIS.

Solubilité des acides gras et des glycérides dans la bile et les sels biliaires; QUAGLIARIELLO G. et CEDRANGOLO F. (*Atti Lincei*, 1938, **27**, 503-505). — Étude de la diffusibilité des acides gras (acide oléique) et de quelques glycérides dans des solutions de sels biliaires seuls, de sels biliaires et d'autres constituants de la bile et dans la bile elle-même. Les résultats

obtenus montrent : 1° que les acides gras sont rendus diffusibles par les sels biliaires et par la bile; 2° que les glycérides sont rendus diffusibles par la bile mais non par les sels biliaires; 3° que parmi les substances présentes dans la bile, qui peuvent étendre le pouvoir solvant des sels biliaires aux glycérides, il faut ranger le cholestérol et la lécithine.

M. MARQUIS.

Sur quelques propriétés du lysozyme du blanc d'œuf; ABRAHAM E. P. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 622-630). — Le lysozyme (élément du mucus nasal capable de lyser certaines bactéries) a été obtenu à partir du blanc d'œuf au moyen de la technique de Roberts. L'ultracentrifugation montre qu'on a affaire à un protéide homogène de P. M. 18000. L'action des solvants permet la séparation de 2 fractions dont l'électrotitration a été effectuée.

F. KAYSER.

Caractères physico-chimiques des protéides des sérums pathologiques; ERICH F. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 260-268). — La viscosité, la conductibilité électrique, l'adsorption des acides et des bases, la facilité de dénaturation et de précipitation des protéides sériques sont considérablement modifiées dans certains états pathologiques (pneumonie, diabète, néphrite, etc...).

G. MALFITANO.

Différences dans la possibilité de combinaison de glucides avec les globulines des sérums humains ou d'animaux, à l'état normal ou après immunisation; v. PRZYLECKI St. J. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 251-256). — Dans ce rapport sont relatés les résultats d'expériences encore incomplètes concernant les combinaisons que des matières telles que la gomme arabique, le glycogène et l'amylase contractent avec l'euglobuline retirée des sérums sanguins. L'état de combinaison et la stabilité sont déterminés par le titrage du glucide non combiné par le procédé de Bertrand. On a constaté des différences considérables entre les globulines provenant des sérums de différentes espèces animales ou dans la même espèce, entre animaux normaux et immunisés.

G. MALFITANO.

Effet de la concentration en ions hydrogène des électrolytes et des sérums normaux et immunisés sur la vitesse de cataphorèse de *Leishmania tropica*; I; GHOSH B. N. et DE S. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 233-236). — En solution de ClNa, à $pH=7,0$, la charge électrique de *Leishmania tropica* est négative et sa vitesse de cataphorèse varie en sens inverse de la concentration en ClNa. La charge s'inverse entre $pH=3,0$ et $3,4$ (positive aux $pH<3,0$ et négative aux $pH>3,4$). Les sérums de Lapins normaux et surtout immunisés font décroître la vitesse de cataphorèse. Dans ce dernier cas, le point iso-électrique est au voisinage de $pH=5,3$.

M. GRANDPERRIN.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Sur la spécificité de l'action de la thrombine; COPLEY A. L. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **126**, 310-315). — L'influence de la thrombine sur la coagulation de divers sérums (Homme, Cheval, Porc) a été étudiée par la méthode de gélication du sérum par C_5H_5OH . Les résultats obtenus montrent que la thrombine n'accélère pas la coagulation du sérum. Par conséquent la thrombine n'exerce qu'une action strictement spécifique, probablement comme catalyseur, sur la transformation du fibrinogène en fibrine.

M. MARQUIS.

Effets métaboliques de l'adrénaline et de la benzédrine; DILL D. B., JOHNSON R. E. et DALY C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la So-

ciété de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence du régime sur la production de tumeurs par divers procédés; BAUMANN C. A., JACOBI H. P. et RUSCH H. P. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, VI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Facteurs endocriniens influençant la croissance tumorale; BISCHOFF F., LONG M. L. et RUPP J. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, VIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la

Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'acide biotique, une nouvelle substance excitante de la croissance dans le foie; EAKIN R. E. et WILLIAMS R. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la spermine et de la spermidine sur les oxydations tissulaires; EVANS E. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXV-XXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Oxydations thermostabiles dans les tissus tumoraux; FEINSTEIN R. N. et STARE F. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Evacuation gastrique de l'amidon des céréales; FROESCHLE P. F. et PIERCE H. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Oxydations produites par le rein dans la néphrite expérimentale; LYMAN C. M. et BARRON E. S. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXII-LXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de l'administration de phosphates sur la capacité de travail du Chien; MORSE M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXIII-LXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Production d'anémie par administration de cholestérol; OKEY R. et GREAVES V. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXVI-LXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Concentration de la prothrombase dans le sang de l'enfant; QUICK A. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXX-LXXXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Régimes pauvres en phosphore et lithiase urinaire; SCHNEIDER H. et STEENBOCK H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence des déficiences en cuivre et en fer sur les catalyseurs d'oxydation des tissus du Rat; SCHULTZ M. O. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXVIII-LXXXIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de l'administration per os du méthylcholanthrène et du benzopyrène sur la croissance du Rat; WHITE J. et WHITE A. (*J. biol. Chem.*,

1939, **128**, n° 3, CX-CXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Métabolisme basal de l'Esquimaux; LEVINE V. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Les réactions libérant de l'énergie dans la contraction musculaire; NEEDHAM D. M. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 158-165). — Mise au point d'ensemble.

L'action de l'acide urique sur la grandeur de la respiration cellulaire; DEOTTO R. et RICCA O. (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **257**, 24-28). — Des coupes de foie de Rat présentent une augmentation de leur intensité respiratoire en présence d'acide urique, tandis que des coupes de rein sont insensibles à la présence du même corps. Celui-ci provoque en outre une faible augmentation de la glycolyse anaérobie et une diminution de l'activité déhydrogénante du foie. J. ROCHE.

Le quotient respiratoire des extraits de rein; KALCKAR H. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 143). — (Note préliminaire). Les extraits de rein consomment O₂ et Q. R. = 0,9, ce qui traduit probablement l'existence de processus oxydatifs de décarboxylation. J. ROCHE.

Contribution à la détermination des constantes β et γ de Widmark dans l'intoxication expérimentale par l'alcool; POPOVICI N., ROSARIU F. et VASILIU T. (*Bul. Soc. Stunte Farm. Romania*, 1939, **4**, 151-159). — Dans 23 expériences réalisées sur 21 personnes, on a établi les limites entre lesquelles peuvent varier les valeurs de β_{60} et de γ en Roumanie. Ces valeurs vont de 0,08 à 0,37 pour β_{60} et de 0,46 à 0,96 pour γ , limites qui sont plus grandes que celles observées par Widmark et Jungmichel. Les valeurs moyennes valent à peu près celles données par Widmark. L'hypothèse de l'influence des facteurs d'ordre géographique ou climatique ne paraît pas justifiée. G. LAPLACE.

De quelques hypothèses abusives concernant le rôle fonctionnel de l'acétylcholine; LAPICQUE L. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 3). — Critiques relatives à certains travaux sur l'acétylcholine et la cholinestérase et certaines conceptions sur leur rôle.

P. PRÉCEPTIS.

Action du naphthalène et du diphényle sur la caryocinèse; GAVAUDAN P., GAVAUDAN N. et DURAND J. F. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 53).

Diminution de l'action calorigène de la thyroxine par injection simultanée de doses massives d'oestradiol chez le Lapin; MAHAUX J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 77).

Rôle du cuivre dans la régénération de l'hémoglobine et des hématies au cours de l'anémie provoquée chez les Rats; POLONOVSKI M. et BRISKAS S. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 379). — Chez des jeunes Rats, rendus anémiques par un régime exclusivement lacté poursuivi pendant 33 jours, l'administration quotidienne de 1 à 2 mg. de SO₄Cu provoque une régénération des hématies, mais n'influence pas le taux de Hb quand les réserves ferriques sont épuisées.

P. PRÉCEPTIS.

Rôle du fer dans la régénération de l'hémoglobine et des hématies au cours de l'anémie provoquée chez le Rat; POLONOVSKI M. et BRISKAS S. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 382). — Après 30 jours

de régime lacté, l'ingestion quotidienne de 2,75 mg. de Fe, pendant 30 jours, provoque d'abord, en 2 semaines, une régénération des hématies et de Hb, puis, au bout d'une semaine, on note une baisse brusque, surtout pour les hématies. L'administration ultérieure de SO_4Cu entraîne une augmentation rapide des hématies et de Hb. Le Fe (sel ferreux), a donc une action efficace sur la production de Hb, mais cette action nécessite une réserve cuprique. Il n'aurait aucun changement régénérateur propre sur les hématies. P. PRÉCEPTIS.

Influence du propionate de testostérone sur l'évolution du cancer au benzopyrène chez la Souris; MAISIN J., POURBAIX Y. et RIJCKAERT G. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 109). — Le propionate de testostérone n'active pas la croissance des tumeurs. De fortes doses provoqueraient même une légère inhibition. Cette action, contraire de celle de la folliculine, justifie donc l'emploi de ce corps pour le traitement de l'hypertrophie de la prostate. P. PRÉCEPTIS.

La dépense d'énergie minima chez le Hamster (*Cricetus frumentarius*) à l'état de veille; KAYSER C. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1162). — La zone de neutralité thermique chez le Hamster est de 29° à 20°. Le métabolisme minimum de l'animal non à jeun et à 18° est le même de juillet à novembre et diffère peu du métabolisme à jeun (alimentation glucidique, Q. R. = 1,02). La thermogenèse de réchauffement ne s'installe qu'à $T < 20^\circ$. Un séjour de 2 h. à 2° (échanges doublés) fait apparaître chez le Hamster adapté à 8° ou 18° une réduction de 15 0/0 des échanges minima et une augmentation de 70,0 chez l'animal adapté à 28°. La dépense d'énergie minima s'observe entre septembre et novembre chez le Hamster adapté à 28° et non à jeun : 482 Cal. par m^2 de surface et 24 h. (2,715 Cal. par kg. et h.). P. PRÉCEPTIS.

Combustion de l'alcool méthylique chez la Souris blanche placée au point de neutralité thermique; EGAMI F. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1168). — Après injection de 0,44 à 3 mg. par g. de HCH_2OH et séjour à 30°, l'alcool est dosé dans l'animal (b). Si a est la quantité injectée, c la quantité éliminée par le poumon, la peau et l'urine, l'alcool disparu est $q = a - (b + c)$. Ramené au poids p de l'animal en g. et au temps t en h., on a : coefficient de méthyloxydation = $\frac{q}{p \cdot t}$. Ce coefficient oscille de 0,07 à 0,13 mg. La vitesse de combustion de HCH_2OH chez la Souris placée au point de neutralité thermique est 5 à 6 fois plus petite que celle de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$. P. PRÉCEPTIS.

Sur l'action dynamique spécifique et la désamination des acides aminés; OBERDISSE K. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 183-192). — Après injection intraveineuse d'alanine chez le Chien, la consommation d'oxygène monte rapidement pour revenir après quelques heures à la normale. La teneur du sang en NH_3 suit une évolution exactement parallèle. On suppose que les substances résultant de la désamination des acides aminés sont responsables de l'action dynamique spécifique de ceux-ci. Effectivement, l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide pyruvique augmentent la consommation en O_2 du tissu hépatique, *in vitro*. P. REISS.

Sur les rapports entre certains poisons (Frühgift) et les composants du système de la coagulation sanguine; DYCKERHOFF H. et SCHOERCHER F. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 193-197). — La toxicité d'extraits aqueux de muscle frais ne se retrouve pas dans les extraits d'autres organes ou dans le sérum. Ni la thrombine, ni la thrombokinase ne sont responsables

de l'effet toxique. En effet, des extraits musculaires vieillissent ne sont plus toxiques, mais contiennent encore la thrombokinase comme d'ailleurs les extraits d'autres organes qui sans toxicité. P. REISS.

Recherches sur l'action de fortes doses de caféine sur le métabolisme musculaire du Rat blanc; RIESSER O. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 208-224). — Les méthodes de dosage de la créatinine, l'acide créatine-phosphorique, l'acide hexose-monophosphorique et l'acide lactique dans le muscle sont étudiées; on constate que pour le dosage de l'acide lactique d'après Lehnartz, l'élimination de Hg du filtrat est superflue. Après l'injection de 0,15 à 0,2 g. de caféine par kg., chez le Rat blanc, la teneur en glycogène des muscles et probablement aussi du foie diminue au cours des 2 heures qui suivent. On ne retrouve pas d'augmentation équivalente d'acide lactique dans le sang; par contre l'acide lactique augmente dans le muscle. Les hexose-monophosphates du muscle diminuent, mais pas suffisamment pour expliquer l'augmentation du taux de l'acide lactique. La créatine et ses dérivés ne semblent pas être touchés par l'injection de caféine. P. REISS.

Sur la préparation d'une substance toxique (myotoxine) à partir de tissu musculaire frais; DYCKERHOFF H., SCHOERCHER F. et TORRES I. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 198-203). — Dans l'extrait musculaire frais on trouve un système toxique ayant deux composants : une toxine collapso-gène très instable (myotoxine) qui, à elle seule, n'est active qu'à forte concentration et la thrombokinase qui, ensemble avec la toxine, provoque une coagulation intravasculaire. On a réussi à obtenir une préparation sèche de myotoxine qui se conserve indéfiniment. La bouillie musculaire vieillie ne contient plus de toxine. P. REISS.

Association du pouvoir carcinogénétique et du pouvoir inhibiteur de la croissance chez les hydrocarbures cycliques et autres substances; HADDOW A. et ROBINSON A. M. (*Proc. Roy. Soc. London B*, 1939, **127**, 277-287). — Un grand nombre de corps ont été essayés dans 348 expériences au sujet de leurs actions sur la croissance des tumeurs. 86 0/0 des expériences faites avec 34 substances carcinogénétiques ont inhibé la croissance tandis que 80 0/0 des expériences faites avec 38 substances non carcinogénétiques n'ont pas inhibé la croissance. F. KAYSER.

Expériences sur la chimiothérapie du cancer. III. L'indépendance de la respiration et de la glycolyse tissulaires vis-à-vis de la croissance des tumeurs; BOYLAND E. et BOYLAND M. E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 618-621). — La glycolyse et la respiration des tumeurs sont assez constantes et ne varient pas en fonction de leur accroissement, que celui-ci soit naturel ou inhibé par le dibenzanthracène et autres corps. Toutefois, le Trypanbleu inhibe à la fois la croissance, la respiration et la glycolyse et le p.p'-diphényldiaminosulfoxyde inhibe la croissance et la glycolyse. F. KAYSER.

Effet de l'ion calcium sur la respiration tissulaire; avec une note sur le dosage de l'acide oxalacétique; GREVILLE G. D. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 718-722). — L'addition de Ca^{++} et de K^+ (à des concentrations physiologiques) à une suspension de bouillie musculaire inhibe la formation et la disparition de l'acide oxalacétique de même que l'accumulation d'acide succinique. Le dosage de l'acide oxalacétique est effectué par manométrie en présence de citrate d'aniline ou d'alcool. F. KAYSER.

PRINCIPES IMMÉDIATS

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Le glucide de l'hormone gonadotrope de l'urine de femme enceinte; GURIN S., BACHMAN C. et WILSON D. W. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Polyholoside capsulaire du pneumocoque type XIV, ses rapports avec les substances spécifiques du sang humain; GOEBEL W. F., BEESON P. B. et HOAGLAND Ch. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXIV-XXXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Existence et dosage du squalène dans des graisses d'origine végétale et animale; TÄUFEL K., THALER H. et WIDMANN G. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 354-372). — Le squalène (6 restes d'isoprène condensés: $C_{30}H_{50}$) peut être caractérisé dans l'insaponifiable par son indice d'iode élevé (371,1). Avec certaines précautions (présence d'huile) le corps peut être distillé. L'adsorption chromatographique sur alumine d'une solution dans C_6H_6 ou l'hexane permet de séparer le squalène. Dans une solution enrichie par ce procédé le squalène est précipitable sous forme d'hexahydrochlorure. Le corps a été mis en évidence dans l'huile extraite de germes de blé et de vers de farine; il était connu dans le foie du requin et dans la levure; il semble et caractéristique de quelques rares espèces animales végétales.

P. REISS.

Une méthode pratique pour la préparation et l'isolement de l'acide 1- β -hydroxybutyrique; BLUNDEN H. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **38**, 466). — Description détaillée d'une technique d'isolement à partir de l'urine de Rats nourris de butyrate de Na.

P. MEUNIER

Sur l'huile extraite des intestins de Plie; LOVERN, J. A., MEAD T. H. et MORTON R. A. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 147). — Cette « huile » est un mélange d'acides gras, de cholestérol et de vitamine A libres et de leurs esters. Il y a également présence de phosphoaminolipides et d'autres substances, dont l'une est soluble dans l'eau et présente une absorption sélective pour λ max. 261 μ . La distillation moléculaire de l'huile provenant d'intestins relativement frais, montre que 95 0/0 au moins de la vitamine A se trouvent à l'état d'esters. L'huile extraite des intestins autolysés contient beaucoup d'acides gras libres et sa distillation conduit à une cyclisation importante de la vitamine. La courbe d'élimination de la vitamine A_2 ressemble beaucoup à celle de la vitamine A.

L. SAUVE.

Présence de choline et de lipides en contenant dans la bile; WORM M. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 140). — La bile d'Homme, de Bœuf, de Porc, contient des quantités minimes de choline libre, augmentant fortement quand cette humeur est conservée à 37° en présence d'antiseptiques. Il est probable que le corps donnant alors naissance à la choline est un phospholipide (lécithine ou sphingomyéline). Quantités de choline libre dans la bile fraîche: 0,3 à 10 mg. 0/0 cm³; après 24 heures à 37°: 5 à 20 fois plus que dans la même bile fraîche.

J. ROCHE.

Sur les lipides contenant des acides gras à nombre impair d'atomes de carbone (Note préliminaire); KEIL W., APPEL H. et BERGER G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 1-3). — Les acides gras de la noix de

coco ont été synthétisés et leur chaîne carbonée rallongée d'un -CH-. Les glycérides contenant ces acides gras se comportent exactement comme ceux contenant leurs homologues inférieurs naturels au point de vue physiologique (action de la lipase pancréatique, croissance du Rat, indice d'I des lipides tissulaires chez les animaux ingérant ces glycérides et rapport: C/N urinaire).

J. ROCHE.

Recherches sur l'huile de Bonite. IV. Sur les acides gras liquides; MATSUDA S. et UENO S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 49-55). — Etude des acides gras liquides en C_{20} , C_{22} , et C_{24} . On a isolé les acides gras suivants: $C_{20}H_{38}O_2$ (\overline{F}_1), $C_{20}H_{32}O_2$ (\overline{F}_4), $C_{20}H_{30}O_2$ (\overline{F}_5), $C_{22}H_{42}O_2$ (\overline{F}_1), $C_{22}H_{34}O_2$ (\overline{F}_3), $C_{22}H_{32}O_2$ (\overline{F}_6), $C_{24}H_{38}O_2$ (\overline{F}_5), $C_{24}H_{36}O_2$ (\overline{F}_6), et $C_{24}H_{34}O_2$ (\overline{F}_7). Ce dernier est un nouvel acide gras, que l'on nomme l'acide bonitique.

F. EGAMI.

Influence de la restriction des rations alimentaires sur la composition et la synthèse des glycérides chez le Porc; HILDITCH T. P., LEA C. H. et PEDELTY W. II. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 493-504). — La graisse de dépôt de Porcs sous-alimentés est moins abondante et plus molle que celle des animaux normaux; les teneurs en acides oléique et linoléique sont augmentées. La comparaison des ingesta et des dépôts montre qu'il y a eu synthèse d'acide palmitique (1 mol.), d'acide oléique (2 mol.) et d'acide stéarique (2 mol.). L'acide linoléique et les acides non saturés en C_{20} et C_{22} proviennent des seuls ingesta. F. KAYSER.

Métabolisme des stéroïdes. I. Isolement du 7-hydroxycholestérol et d'« hépatols » à partir du foie de Bœuf; HASLEWOOD G. A. D. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 709-712). — Après épuisement du foie de Bœuf par l'alcool à 50 0/0, le résidu a été saponifié. Dans l'insaponifiable, on a isolé du 7-hydroxycholestérol et deux stéroïdes précipitables par le digitonoside, F. 285 et 265°, appelés provisoirement « hépatols ».

F. KAYSER.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Synthèse de la dicholylcystine et de l'acide cholylcystéique; VELICK S. F., WHITE J. et LEWIS H. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 477-481). — Voir *Chimie organique*, p. 65.

Structure de l'acide aldobionique du mucilage de la graine de Lin; TIPSON R. S., CHRISTMAN C. C. et LEVENE P. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 609-620). — Voir *Chimie organique*, p. 63.

Recherches sur les amino-acides et les peptides multivalents. XI. Synthèse de la diglycylcystine; GREENSTEIN J. P. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 241-243). — Voir *Chimie organique*, p. 65.

L'aspartylhistidine; GREENSTEIN J. P. et KLEMPERER F. W. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 245-250). — Voir *Chimie organique*, p. 65.

Relation biologique entre la créatine et la créatinine; BEARD H. H., KOVEN A. L. et PIZZOLATO P. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, VII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur la structure de la thyroglobuline; BRAND E., KASSELL B. et HEIDELBERGER M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur les protéides du rein. I.; FERRY R. M., FERRY V. T. et CONNOLLY M. K. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXIX-XXX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Les groupes sulfhydrylés dans les protéides; GREENSTEIN J. P. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXV-XXXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Une propriété du groupe hydroxylé dans les amino-acides; HAMMETT F. S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXVII-XXXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sensibilité vis-à-vis des acides des peptides de la cystine et de leur anhydrides; HESS W. C. et SULLIVAN M. X. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Nouvelles recherches sur le résidu posthémolytique des globules rouges. Sur la composition chimique du stroma des globules rouges dans des conditions pathologiques, en particulier dans la polycythémie chez l'Homme; HOFFMAN O. D. et BEACH E. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLV-XLVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Constance de la composition chimique des protéides du sérum régénérés avec divers régimes alimentaires; MURRILL W. A. et NEWBURGH L. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXIV-LXXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Les amino-acides du virus-protéide de la mosaïque du Tabac; ROSS A. F. et STANLEY W. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXIV-LXXXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Décomposition de la cystéine en solution aqueuse; ROUTH J. I. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Métabolisme des amino-acides avec des isotopes comme indicateurs; SCHOENHEIMER R., RATNER S. et RITTENBERG D. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la cystamine sur le Rat albinos; SEBRELL W. H. et DAFT F. S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXIX-XC). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Propriétés acides et basiques du protéide de la laine; STEINHARDT J. et HARRIS M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCIX-C). — Résumé d'une communi-

cation faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur la synthèse des acides mercapturiques chez l'animal. XI. Sur le métabolisme intermédiaire du chlorure de benzyle chez le Lapin et le Rat; STEKOL J. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, C). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sort des acides guanylique et adénylique chez le Chien; SULLIVAN F. A. V. et CERECEDO L. R. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Réactions oxydatives de la méthionine, de la cystéine et de la cystine; TOENNIES G. et CALLAN Th. P. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CIV-CV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur les modifications subies dans l'organisme du Lapin par les acides aminés substitués à l'azote. I. Formation de cynurénine et d'acide cynurénique à partir du N-méthyltryptophane. II. Action du N-méthyltryptophane sur l'anémie expérimentale et sur la croissance; CHIU KYU-SUI (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **257**, 12-23). — L'ingestion de N-méthyltryptophane est suivie chez le Lapin du rejet par l'urine de petites quantités de ce corps avec de la cynurénine et de l'acide cynurénique, toutefois en quantité moindre qu'après administration de tryptophane. Il est probable que le N-méthyltryptophane est déméthylé dans un premier temps, puis métabolisé suivant les mêmes modalités que l'acide aminé non substitué. Le N-méthyltryptophane est aussi efficace que le tryptophane pour guérir l'anémie provoquée par l'administration de phénylhydrazine, mais un peu moins actif que le dernier corps en tant qu'acide aminé indispensable à la croissance.

J. ROCHE.

Sur l'étiologie des tumeurs malignes; KÖGL F. et ERXLBEN H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 57-93). — Important travail sur la biochimie des protéides contenus dans les tumeurs. Les hydrolysats de ces protéides contiennent en proportion plus ou moins grande des acides aminés de la série *d*, alors que les protéides des organes sains sont constituées par des acides aminés de la série *l*. Cette inversion porte particulièrement sur l'acide glutamique, dont les hydrolysats de tumeurs contiennent dans un certain nombre de cas un mélange renfermant 40-45 0/0 de la forme *d* et 55-60 0/0 de la forme *l*. Le rôle particulièrement important joué par l'acide glutamique dans les phénomènes de transamination au cours de la synthèse des protéides dans les tissus confère à cette observation un grand intérêt, car elle semble localiser sur la racémisation de l'acide glutamique une phase du mécanisme de la production des tumeurs malignes.

J. ROCHE.

Sur la présence d'histamine et d'autres bases dans le poumon de Bœuf; ACKERMANN D. et FUCHS H. G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 153-160). — On a extrait par l'eau du poumon frais du Bœuf (à l'état de corps purs) de l'histamine, de la spermine, de la créatine, de la tyrosine, de l'arginine, de l'histidine, de l'urée, de la bêtaïne du glycécolle, de la choline, de la lysine et de la méthylguanidine.

J. ROCHE.

Constituants basiques du foie de Porc; ACKERMANN D. et FUCHS H. G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 153-160). — Isolement de l'extrait de foie de Porc d'histamine, d'adénine, d'arginine, d'histidine, de lysine et de bétaine.
J. ROCHE.

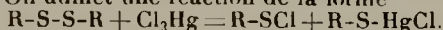
Isolement de la spermine à l'état de flavianate; FUCHS H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 149-150). — Isolement de la spermine à l'état de tétraflavianate très peu soluble dans l'eau, se transformant à l'ébullition de ses suspensions aqueuses en diflavianate crist. La spermine ainsi isolée des extraits d'organe peut être purifiée par obtention de son picrate.
J. ROCHE.

L'altération de la myosine; EDSALL J. T., GREENSTEIN J. P. et MEHL J. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1613). — La myosine est un protéide susceptible d'altération par de nombreux agents chimiques doux, comme les chlorures alcalins et alcalino-terreux, BrK, IK, l'urée, le glyco-colle, le chlorhydrate de guanidine, etc. Cette altération a été suivie par le dosage du groupe SH.
P. CARRÉ.

Réactions d'échange d'oxygène lourd pour les protéides et les aminoacides; MEARS W. H. et SOBOTKA H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 880-886). — Les auteurs ont étudié les échanges qui ont lieu entre de l'eau ayant une teneur définie, mais variable, en oxygène lourd ^{18}O et des protéides ou des dérivés protéidiques. Le seul groupement des protéides, contenant de l'oxygène, qui l'échange avec celui de l'eau est le groupement carboxylique. L'albumine de réaction neutre ne donne lieu à aucun échange d'oxygène tandis que la pepsine cristallisée, type de protéide soluble à très forte réaction acide, échange 13 0/0 de son oxygène. Ce dernier phénomène s'explique par la quantité d'oxygène présent dans les groupes $-\text{COOH}$ libres des aminoacides dicarboxylés contenus dans la pepsine. Ces résultats confirment les données déjà établies sur la répartition des aminoacides dans la pepsine.
M^{me} M. E. RUMPF.

Spécificité des dérivés kératinés; PILLEMER L. et ECKER E. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 380). — Les dérivés obtenus à partir des kératines réduites (kératénines, A-SH) par des substitutions du type $\text{A-SH} + \text{R-X} \rightarrow \text{A-S-R} + \text{HX}$ présentent des solubilités et un point isoélectrique différents de la kératine primitive. En même temps la spécificité immunologique est plus ou moins altérée, suivant la nature du substituant R.
P. MEUNIER.

Action du chlorure mercurique sur la laine et les cheveux; SPEARMAN J. B. et COKE C. E. (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 246-262). — Cl_2Hg est employé en solutions dans ClH 0,1 N. Les matières traitées sont : des cheveux humains, de la laine mérinos dégraissée, brute ou traitée soit par le réactif de van Slyke (désamination), soit par la quinine. On laisse en contact à des températures variant de 25° à 96° et on détermine la quantité combinée en fonction de la teneur finale de la solution. Les expériences sont répétées sur la laine coupée vers les racines ou vers les pointes, avec Cl_2Zn , Cl_2Cd , etc. Il y a combinaison, surtout avec les sels de Hg, entre le chlorure et les groupes sulfurés superficiels. On admet une réaction de la forme



Aux températures élevées, le fibre est plus ou moins dissoute. Les études sont applicables à la fabrication des feutres.
E. DARMOIS.

La dégradation d'Hoffmann des restes glutamine de la gliadine; SYNGE R. L. M. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 671-678). — Le traitement de la N-acétylglutamine par BrONa conduit à l'acide l-(+)- α - γ -diamino-

nobutyrique (diflavianate F. 239°; 3 oxalates ont pu être obtenus). Le traitement de la gliadine par BrONa conduit aussi à l'acide diamino-nobutyrique. Le rendement, compte tenu des pertes, permet de penser que 15 0/0 environ des restes glutamine que contient la gliadine se trouvent à l'état libre dans ce protéide.
F. KAYSER.

Sur la répartition des acides-aminés de la myosine du Lapin; SHARP J. G., (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 679-693). — Ce travail très approfondi et laborieux permet de rendre compte de 85 0/0 en poids de N de la myosine.
F. KAYSER.

Recherches qualitatives sur le protéide de l'émail des dents humaines; PINCUS P. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 694-696). — Le protéide de l'émail diffère par plusieurs propriétés des kératines et des pseudo-kératines (en particulier, faible teneur en S, absence de cystine, insolubilité dans SNa_2 , CNK...).
F. KAYSER.

L'absorption ultraviolette de la thyroglobuline du Mouton; GINSEL L. A. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 428-434). — L'absorption mesurée à μH 8 et 1,3 montre l'existence de la proportion 2/1 des groupements $\text{C-C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (chromophore de la diiodotyrosine) et $\text{C-C}_6\text{H}_2\text{I}_2-\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2\text{OH}$ (chromophore de la thyroxine).
F. KAYSER.

Analyse des protéides. XI. Produits d'action de la soude sur la caséine. Composition de la déphosphocaséine ou dépcaséine; PLIMMER R. H. A. et LAWTON J. H. T. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 530-542). — L'action sur la caséine de HONa à 1 0/0, à 37°, pendant 24 heures, permet de séparer, après acidification un résidu non phosphoré, la dépcaséine contenant 55 0/0 du N originel et dont la composition en aminoacides diffère un peu de celle de la caséine (tableau comparatif dans le texte).
F. KAYSER.

PIGMENTS.

Réaction du fulminate avec la méthémoglobine; BARNARD R. et NEITZEL W. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 171). — Etude du pigment rouge obtenu par action du fulminate de Hg sur Mét Hb.
P. MEUNIER.

Nature du pigment anormal présent dans le sang de sujets soumis à un traitement par la sulfanilamide; WENDEL W. B. et WENDEL N. M. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de la Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).
P. MEUNIER.

Sur le rapport entre les chlorophylles et les caroténoïdes dans les excréments des divers animaux; EGGLE K. et SEYBOLD A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 49-53). — Ensemble d'analyses poursuivies sur les excréments de Mouton, d'Oie, d'Escargot, de Ver à soie. Les chlorophylles (surtout) sont plus fortement dégradées que les xanthophylles au cours de la traversée du tractus digestif.
J. ROCHE.

Sur les porphyrines présentes dans le plumage des Oiseaux; VÖLKER O. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 1-5). — Isolement à l'état d'ester méthylique de la coproporphyrine III à partir des plumes de trois oiseaux diurnes (*Lephetis r. ruficrista*, *Lephetis r. gindiana*, *Lissotis melanogaster*). Ce fait établit pour la première fois l'existence de cette porphyrine dans un organisme normal et il indique par ailleurs que la présence de porphyrine dans le plumage des oiseaux n'est pas liée à leur vie nocturne.
J. ROCHE.

Une hématine c hydrosoluble préparée à partir du sang; SCHALES O. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**,

121-128). — Des solutions d'oxyhémoglobines soumises à la digestion pepsique subissent des modifications du groupement prosthétique d'une partie du chromoprotéide présent, transformant l'hématine de celui-ci en une hématine *c* hydrosoluble, présentant un spectre d'émochromogène pyridinique identique à celui du cytochrome *c*. Cette hématine n'est pas apte à se combiner à la globine; elle ne se forme pas si la digestion du pigment sanguin est opérée en milieu oxycarboné.

J. ROCHE.

Sur la léprotine, caroténoïde de formule $C_{40}H_{54}$; TAKEDA Y. et OHTA T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 6-8). — Isolement d'un « mycobactérium » chromogène dont l'espèce n'est pas précisée d'un caroténoïde nouveau, actif en tant que provitamine A à la dose de 20 par γ jour chez le Rat, de formule $C_{40}H_{54}$. Ce corps ou léprotine serait un déhydro- β -carotène.

J. ROCHE.

Excrétion d'uroptérine par l'Homme à l'état normal ou pathologique; KOSCHARA W. et HRUBESCH A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 39-46). — L'Homme excrète normalement environ 1 mg. d'uroptérine par jour. L'origine de ce corps est endogène et sa production augmente dans divers états pathologiques.

J. ROCHE.

Sur la présence de coproporphyrine III dans les excréta d'un sujet atteint de porphyrie chronique congénitale; MERTENS E. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 1-2). — Isolement des coproporphyrines I et III à partir des matières fécales d'un sujet atteint de porphyrie chronique congénitale.

J. ROCHE.

Isolement de l-cystine à partir de la porphyrine du cytochrome *c*; THEORELL H. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 88). — Isolement à l'état pur de l-cystine et de son sel de Cu à partir des produits d'hydrolyse de la porphyrine du cytochrome *c*.

J. ROCHE.

Etudes sur les substances à fluorescence bleue. La diffusibilité; GOURÉVITCH A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 15). — L'extrait méthylique ou aqueux de jeunes têtards de Grenouille (de 40 à 50 mg.) présente une fluorescence vert pâle sans doute due à une faible teneur en flavine. Durant la croissance (de 80 à 150 mg.) cette fluorescence bleue faible au début s'intensifie, et peut aussi s'observer sur l'extrait de jeunes Grenouilles. La substance fluorescente est réductible et le leuco-dérivé est oxydable par l'oxygène gazeux. Elle est dialysable, elle n'est donc pas liée à un support colloïdal, comme la flavine dans le flavine-ferment.

P. PRÉCEPTIS.

Sur les flavines produites au cours de la fermentation par les bactéries acétoniques et butyriques (flavines de fermentation); YAMASAKI I. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 160-166). — Dans la fermentation bactérienne du riz il se forme un pigment jaune, à fluorescence verte, qui se montre analogue aux lyochromes et aux flavines.

P. REISS.

Synthèse de flavine par des bacilles tuberculeux; ROHNER F. et ROULET F. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 148-152). — Dosage par photométrie de la lumi-flavine. On trouve 1,25 mg. pour 100 g. de poids frais dans une souche humaine et 1,64 mg. dans une souche bovine cultivée sur un milieu synthétique à base de glycérol et d'asparagine.

P. REISS.

Réaction couplée de l'acide ascorbique avec l'hémoglobine. I; LEMBERG R. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 754-758). — La réaction de HbO₂ sur l'acide ascorbique fournit un pigment, la chloroglobine, sans que l'intervention de H₂O₂ due à l'autoxydation de l'acide ascorbique soit nécessaire.

F. KAYSER.

VITAMINES-HORMONES.

Dérivés des vitamines K₁ et K₂; BINKLEY S. B., MAC CORQUODALE D. W., CHENEY L. C., THAYER S. A., Mc KEE R. W. et DOISY E. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **61**, 1612). — On a préparé les diacétates de la dihydrovitamine K₁, F. 59°, et de la dihydrovitamine K₂, F. 57-58°, qui possède l'activité de la vitamine K.

P. CARRÉ.

La conversion du carotène en vitamine A₂ par quelques poissons d'eau douce; MORTON R. A. et CREED R. H. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 147). — L'addition de carotène à la nourriture habituelle (larves d'insectes) provoque, chez la Perche et le Dard, une augmentation considérable des teneurs en vitamines A et A₂. Le carotène est une provitamine A₂. La constitution de la vitamine A₂ ne semble pas être très différente de celle de la vitamine A.

L. SAUVE.

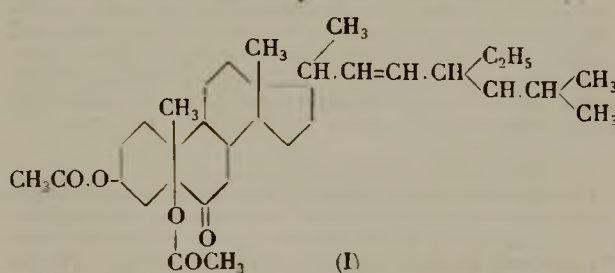
La préparation d'acide l-ascorbique (vitamine C) cristallisé à partir d'amygdales de l'Homme et du Bœuf; MEYER H. H. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 397-300). — Après extraction acétique et traitement à l'acétate de Hg on obtient des cristaux qui sont identifiés, par leur point de fusion et leurs caractères cristallographiques, comme étant de l'acide l-ascorbique.

P. REISS.

Sur des esters cristallisés de la vitamine A. I. Préparation et propriétés; MEAD T. H. II. **Activité biologique**; UNDERHILL S. W. F. et COWARD K. H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 589-600). — I. Les stéarate, 4-nitrobenzoate, diphénylacétate et acétate de vitamine A ont été préparés à partir de la vitamine cristallisée, mais n'ont pu être obtenus à l'état cristallin. L'authraquinone-2-carbonate et le 2-naphtoate de vitamine A ont été obtenus cristallisés et ces produits paraissent semblables à ceux obtenus par Hamano à partir d'un matériel moins pur. II. L'activité vitaminique de l'authraquinone-carbonate de vitamine A est de 1750 U. I. par mg. et celle du naphtoate de 2225. On en déduit que l'activité de la vitamine A est de 3181 ou de 3424, ce qui correspond sensiblement au double de l'activité du carotène (1670 U. I.). Le coefficient qui permet de passer de l'absorption pour 328 m μ à l'unité biologique est de 2000.

F. KAYSER.

L'action de la lumière sur des substances apparentées à l'ergostérol; HASLEWOOD G. A. D. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 454-456). — Le 7-déhydrostigmastérol a été préparé par la méthode appliquée par l'auteur (*J. Chem. Soc.*, 1938, 244) à l'obtention de l'acide 3-hydroxy- Δ 5,7-choladiénique. Le produit pur (F. 149-151°, acétate F. 169-171°) donne les réactions colorées de l'ergostérol; traité par la lumière solaire en présence d'éosine et en l'absence d'air, il conduit à des produits cristallisés insolubles qui n'ont pu être identifiés, mais dont l'activité antirachitique, comme celle du produit qui leur a donné naissance, est très faible (< 25 U. I. par mg.). Au cours de la préparation on a isolé le 3,5-diacétoxy-6-céto- Δ 22-sitostène (I).



F. KAYSER.

Isolement à partir de l'urine de deux produits de transformation de la testostérone; CALLOW N.

H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 559-564). — Après injection quotidienne de 0,1 g. de testostérone, on a trouvé dans l'urine 8 cg. d'androsterone et 7,7 cg. d'aëtiocholane-3- α -ol-17-one. Ces 2 corps ont également été isolés de l'urine d'Homme normal (respectivement 1,2 et 1,4 cg. 0/0).

F. KAYSER.

Nouveaux résultats dans la biochimie des hormones sexuelles; MANOLI S. (*Chimica e industria*, 1939, **21**, 70-74).

L'isolement d'une céto-lactone de l'urine des juments gravides; JACOBS J. D. et LAQUEUR E. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 77-82). — Une céto-lactone saturée $C_{19}H_{26}O_3$ a été isolée de la fraction neutre de l'urine de Jument gravide en traitant celle-ci par le réactif de Girard puis en ajoutant une solution d'acétate de semicarbazide à la fraction cétonique. Il se sépare une semicarbazone cristallisée F. 310° env. (déc.) qui, décomposée par un acide, donne la *céto-lactone*, longues aiguilles incolores F. 252°. De l'extrait benzénique de 7.400 litres d'urine, on a obtenu 400 mg. de semicarbazone. La céto-lactone saponifiée par HOK alcoolique donne l'hydroxy-acide correspondant $C_{19}H_{26}O_4$, F. 240-243°. La céto-lactone n'a aucune action promotrice sur la croissance de la crête de Coq, ni aucune action œstrogène. (Anglais.) M. MARQUIS.

Identification de l'équol à l'hydroxy-7-(hydroxy-4'-phényl)-3-chromane et synthèse de l'éther méthylique de l'équol racémique; ANDERSON E. L. et MARRIAN G. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 649-656). — Voir *Chimie organique*, p. 51.

Hydrolyse des substances œstrogènes conjuguées de l'urine de Jument gravide; HEARD R. D. H. et EDSON M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Nature de la vitamine A dans les huiles de foie de Poissons. Nécessité d'un nouvel étalon international; HICKMAN K. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLIII-XLIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

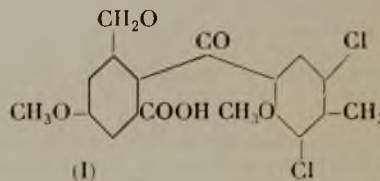
Excrétion du glycuronate de sodium et de pregnanediol dans le syndrome adréno-génital; VENNING E. H., WIEL P. G. et BROWNE J. S. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CVII-CVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Le métabolisme de la testostérone; COOK J. W., HAMILTON J. B. et DOREMAN R. I. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 148). — La présence d'androsterone a été observée dans l'urine d'un malade atteint de déficience testiculaire et auquel il a été administré *per os* 60 à 120 mg de propionate de testostérone par jour. Ceci prouve la transformation dans le corps humain de la testostérone en androsterone et que cette substance présente dans l'urine normale peut être un produit du métabolisme de l'hormone testiculaire. L. SAUVE.

CHIMIE VEGETALE.

Etudes sur la biochimie des microorganismes. LXI. La constitution moléculaire de la géodine et de l'erdine, deux substances chlorées produites par le métabolisme d'*Aspergillus terreus* Thom. II^e partie; la dihydrogéodine et la dihydroerdine et la synthèse de leurs éthers triméthyliques; CALAM C. T., CLUTTERBUCK P. W., OXFORD

A. E. et RAISTRICK H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 579-588). — L'hydrolyse et la réduction de la dihydroerdine et de la dihydrogéodine (cf. *Ibid.*, 1937, **31**, 1089) ont permis de donner la formule de constitution des éthers triméthyliques de ces produits. Ether triméthylique de la dihydroerdine (I); la géodine ne diffère de l'erdine que par le remplacement de COOH par COOCH₃.



F. KAYSER.

Les hémicelluloses du bois des chênes anglais. IV. Structure de l'hémicellulose; O'DWYER M. H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 713-718). — L'hydrolyse prolongée de l'hémicellulose A par la takadiastase donne 2 parties d'un polyholoside pour 3 parties de xylose. L'hydrolyse acide du polyholoside permet de penser qu'il est formé de 6 restes d'anhydroglucose pour 1 reste d'anhydride méthylhexuronique. F. KAYSER.

La delphinine; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 361-366). — Voir *Chimie organique*, p. 67.

Synthèse des homologues immédiatement supérieurs et inférieurs de la l-carnosine; γ aminobutyryl-l histidine et glycyl-l-histidine; HUNT M. et DU VIGNEAUD V. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 43-48). — Voir *Chimie organique*, p. 65.

Les alcaloïdes de l'aconit. II. Formule de l'oxonitine; JACOBS W. A., ELDERFIELD R. C. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 439-446). — Voir *Chimie organique*, p. 67.

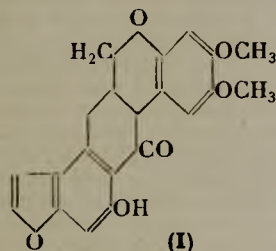
Les alcaloïdes de l'Ergot. XVII. Le diméthylindole obtenu à partir de l'acide dihydrolysergique; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 715-719). — Voir *Chimie organique*, p. 55.

Etude chimique de l'huile de graines de Santalum album L.; MADHURANATH M. K. et MANJUNATH B. L. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 389-392). — Huile grasse, jaune d'or, très visqueuse, obtenue par extraction à l'éther de pétrole (rendement 44 0/0), $d_{20}^{20} = 0,9356$, $n_D^{20} = 1,4891$; indice de saponification: 176. Elle est sicative et fixe 13 0/0 d'oxygène. Les acides gras liquides consistent en acide oléique et un peu d'acide linoléique; les acides gras solides (51 0/0 des acides gras totaux) sont l'acide palmitique (traces) et un nouvel acide à 3 double-liaisons, l'acide santalique $C_{18}H_{34}O_2$, cristaux (éther de pétrole), F. 41-42°; ester méthylique, Eb_{0,6}: 172-175°; ester *p*-phénylphénaclylique, F. 56-57°. L'insaponifiable (8,80/0) contient un phytostérol, F. 131°, acétate, F. 118°. M. GRANDPERRIN.

Constituants des graines de Blepharis edulis Pers. II. Composition de l'huile (rectification); PENDSE G. P. et LAL J. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 471). — La véritable formule du stérol serait $C_{27}H_{42}O_3$. M. GRANDPERRIN.

Nouveaux constituants de la racine de Derris I; MEYER Th. M. et KOOLHAAS D. R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 207-217). — Revue générale des substances isolées de la racine de Derris. Le produit décrit par Buckley (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1936, **55**, 285 T) a été extrait de la racine de Derris. Il fond à 183-185°

et, traité par I_2 et CH_3CO_2K dans l'alcool, il donne un déhydro-composé F. 258-260°. En extrayant la racine de Derris par l'éther, il se sépare un produit qui a été appelé *derride* ($C_{20}H_{16}O_6$) aiguilles F. 162-163°, $[\alpha]_D^{20} = -19^\circ$ (C_6H_6). Cette substance est un isomère du composé de Buckley car elle donne le même déhydro-composé.



La derride donne une *oxime* F. 240°. De la racine de Derris du type Sumatra, on a isolé une nouvelle substance $C_{20}H_{16}O_7$ F. 244°, $[\alpha]_D^{20} = +107^\circ$ (C_6H_6) et $+189^\circ, 1$ (acétone), pour laquelle les auteurs proposent la formule (I), ainsi que du *l*- α -toxicarol et du sumatrol. (Anglais.)

Sur le lupéol III; DIETERLE H. et BIEDEBACH F. (*Arch. Pharm.*, 1938, **276**, 312-316). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 465.

L'acide inositolmonophosphorique, produit de dédoublement des phosphatides de la graine de Soja; KLENK E. et SAKAI R. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 33-39). — On a extrait des phosphatides de la graine de Soja de l'acide inositolmonophosphorique pur, lequel est naturellement combiné à un acide gras.

Etude chimique du « Mango Chop », exsudat du fruit de Mangifera Indica; VASISTHA S. K. et BUDDIQUI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 110-117). — Du suc qui s'écoule du fruit détaché de sa tige, l'auteur a isolé : 1° une résine, le mangiférène, $C_{21}H_{34}O$, poudre blanche, s'amollissant à 60°, F. 63-65°, E_b : 308-310°, $[\alpha]_D^{30} = +60^\circ$ ($c = 1$ 0/0 dans l'alcool absolu); d'après ses produits de dégradation et d'oxydation, cette résine s'apparente étroitement aux résines des séries de l'acide abiétique; 2° un acide, l'acide mangiférique, $C_{40}H_{60}O_3$, poudre incolore brillante, F. 66-70°, $[\alpha]_D^{30} = +32^\circ$ ($c = 1$ 0/0 dans l'alcool); 3° un phénol, le mangiférol, $(C_{21}H_{36}O_2)_5$, solide brun rouge donnant une coloration verte avec Cl_3Fe et un précipité blanc avec l'acétate de Pb. (Anglais.)

Sur les graisses des Algues marines. V. Sur les acides gras d'Alaria crassifolia; TAKAHASHI E. et SHIROHAMA Y. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 56-60). — On étudie la distribution des acides gras non volatils dans les diverses parties d'*Alaria crassifolia*.

Les alcaloïdes de Veratrum album. III. Jervine, pseudojervine, rubijervine. Classification des alcaloïdes; POETHKE W. (*Arch. Pharm.*, 1938, **276**, 170-181). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 466.

Les précurseurs des anthocyanines dans le feuillage d'automne; RUTZLER J. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1160-1163). — La présence des deux précurseurs d'anthocyanines, la leuco-anthocyanine et la flavone, a été démontrée dans 84 0/0 des cas examinés (86 espèces de plantes). Le précurseur probable est la flavone dans 38 0/0 des cas, la leuco-anthocyanine dans 14 0/0 des cas, et les deux réunis dans 48 0/0 des cas. Il est signalé que, dans un petit nombre de cas, un phlobaphène peut être pris pour une leuco-anthocyanine. Les leuco-anthocyanines paraissent donner nais-

sance à des couleurs rouges plus fréquemment qu'à des couleurs pourpres: c'est l'inverse quand le précurseur est la flavone.

P. CARRÉ.

Le saponoside de Sarcostemma australe; CORNFORTH J. W. et EARL J. C. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 737-742). — Le saponoside de *Sarcostemma australe* est un glucoside d'une aglycone contenant des groupes benzoyle et cinnamoyle à l'état d'esters. Elle est saponifiée en un glucoside formant un *hexacétate*, $C_{59}H_{56}O_{17}$; son hydrolyse complète fournit la *sarcostine* $C_{21}H_{34}O_6 \cdot H_2O$, F. 266-267°, laquelle donne un dérivé triacétylé.

P. CARRÉ.

La sapogénine de Balanites aegyptica; KON G. A. R. et WELLER W. T. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 800-801). — On a retiré des amandes des graines de *Balanites aegyptica* une nouvelle sapogénine, la *nitogénine* $C_{27}H_{44}O_3$, F. 201°, $\alpha_D = -112^\circ$ dans $CHCl_3$ ($c = 0,3918$), *acétate*, F. 191-192°, *benzoate*, F. 229°, *o*-bromobenzoate, F. 222-223°. Ce produit est très voisin de la *tigogénine*, mais non identique.

P. CARRÉ.

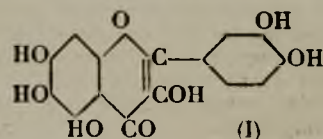
Sur la vangerine, une nouvelle saponine retirée de Vangueria tomentosa; MERZ E. W. et TSCHUBEL H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1017-1028). — On a extrait de l'écorce des racines de *Vangueria tomentosa*, anthelmintique, 2,85 0/0 d'un nouveau saponoside, la *vangerine* $C_{41}H_{64}O_{11}$, déc à 275-280°, $\alpha_D^{25} = -10^\circ, 1$ (dans le dioxane), *dérivé pentacétylé*, déc. à 184°, hydrolysée par ClH en *l*-rhamnose. *l*-arabinose. et *vangerigénine* $C_{30}H_{46}O_3$, F. 266°, *dérivé monoacétylé*, F. 295°; chauffée à 300°, la *vangerigénine* perd CO_2 et donne le *vangerol* $C_{29}H_{46}O$, F. 207°; traitée par l'acide acétique + ClH , la *vangerigénine* donne la *lactone de l'acétylvangerigénine* $C_{30}H_{45}O_3(CO \cdot CH_3)$ F. 314°, hydrolysée en *lactone de la vangerigénine*, F. 281°. On a aussi préparé l'*ester méthylique de la vangerigénine*. F. 195°, *dérivé acétylé*, F. 248. La déshydrogénation de la *vangerigénine* sur Se donne de la *sapotaline*, identifiée par son *picrate*, F. 126°, 5-128°, 5, et par son *stypnate*, F. 158°.

P. CARRÉ.

Etude des graines de Solanum xanthocarpum. II. Les constituants; GUPTA M. P. et DUTT S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 95-100). — Le traitement de l'extrait benzénique huileux des graines de *Solanum xanthocarpum* a fourni : 1° une lactone, la *solanocarpone*, $C_{28}H_{42}O_7$, aiguilles microscopiques de couleur crème, F. 78°, ayant toutes les propriétés des lactones $\Delta_{2,8}$ non saturées; 2° un stérol, le *carpostérol*, $C_{36}H_{54}O_4$, paillettes blanches brillantes, F. 248°, $[\alpha]_D^{20} = -80^\circ$; *dérivé acétylé*, aiguilles incolores soyeuses, F. 194°; *dérivé benzoylé*, aiguilles incolores soyeuses, F. 216°. L'extrait alcoolique des racines déshuilées donne, outre la lactone précédente, un gluco-alcaloïde, la *solanocarpine*, $C_{44}H_{74}O_4N_2$, aiguilles courbes incolores, brunissant à 250°, F. 272°, $[\alpha]_D^{20} = +83^\circ, 5$. Enfin, l'hydrolyse acide de ce produit conduit à un aglucone, la *solanocarpigénine*, $C_{32}H_{50}O_2N_2$, prismes blancs étoilés, F. 196°, $[\alpha]_D^{20} = +88^\circ, 79$. (Anglais.)

Y. MENAGER.

Extraction de quercétagétine des fleurs de Tagetes erecta; MAHAL H. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 87-88). — Par extraction au chloroforme des pétales de *Tagetes erecta*, variété indienne de Souci français, l'auteur en a isolé l'*hexahydroxy-3.5.6.7.3'.4'-flavone* ou *quercétagétine* (I) $C_{15}H_{10}O_8$, 2 H_2O , aiguilles



jaune pâle soyeuses, F. 317° (déc.); *hexacétate* $C_{27}H_{22}O_{14}$, aiguilles incolores soyeuses, F. 210°; *ether hexaméthylrique* $C_{21}H_{22}O_8$, longues aiguilles jaune pâle, F. 142° et F. 155° quand la substance a déjà été fondue. (Anglais.) Y. MÉNAGER.

Le colorant des taches jaunes des tubercules de pomme de terre; SCHMID L. et LANY R. (*Monatsh.*, 1939, 72, 322-326). — On a pu caractériser de l' α -carotène, de la β xanthophylle et un glucoside hydrolysable en quercétine et aldohexose. H. WAHL.

Sur les coumarines des semences d'Angélique. XL^e communication sur les coumarines naturelles; SPÄTH F. et VIERHAPPER G. (*Monatsh.*, 1938, 72, 179-189). — On extrait des graines broyées un certain nombre de coumarines : imperatorine (0,5 0/0), bergaptène (0,1 0/0), ombelliprénine (0,04 0/0), un produit F. 224-226° (0,03 0/0), de la xanthotoxine et du xanthotonol (0,01 0/0). H. WAHL.

DIASTASES-FERMENTATIONS

Recherches récentes sur la chimie et sur le mécanisme d'action des enzymes; STERN K. G. (*Enzymologia*, 1938, 5, 190-197). — Revue de faits récemment établis sur la biochimie des enzymes, tendant à faire ressortir que les actions enzymatiques sont des catalyses. J. ROCHE.

Sur la déhydrogénation de l'acide pyruvique. III.; ANNAU E. et ERDÖS T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 257, 111-120). — La déhydrogénation de l'acide pyruvique par les extraits de rein de Porc est une réaction enzymatique dans laquelle l'acide succinique joue le rôle de coenzyme. Elle va de pair avec l'oxydation du substrat, laquelle se traduit par la mise en liberté de 1 mol. CO_2 et la fixation de 1 mol. O_2 . Tous ces processus sont accélérés en présence d'ions Mg^{++} . J. ROCHE.

Les systèmes d'oxydation des levures hautes et basses; EULER VON H., HELLSTRÖM H. et GÜNTHER G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 258, 47-56). — Ensemble de données sur la composition comparée des systèmes oxydoréducteurs dans les levures hautes et basses. Aucune différence notable dans les teneurs en flavine et dans l'activité diaphorase des levures, malgré l'intensité respiratoire beaucoup plus grande des premières. Celles-ci sont beaucoup plus riches en cytochrome c et plus encore en cytochrome a. J. ROCHE.

Sur le cofermement de la glycolyse des tumeurs. IV.; KRAUT H., SCHMATOLLA G. et NEUMANN R. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 258, 101-107). — Des essais de purification du cofermement de la glycolyse, présent dans les tumeurs et activant la glycolyse de la substance grise cérébrale, ont permis d'obtenir des produits beaucoup plus actifs que l'acide pyruvique. 1 mg. des préparations les plus concentrées augmente de 30 0/0 la glycolyse d'un fragment de substance grise cérébrale ayant un poids sec de 1 mg. J. ROCHE.

Sur l'action des ions calcium dans la glycolyse musculaire; HOLLMANN S. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 258, 178-189). — L'addition de Cl_2Ca à des purées musculaires augmente la fixation des phosphates par le tissu à des degrés divers suivant la concentration en sel de calcium. On note deux valeurs optima de celle-ci : à $M/2$, la presque totalité des phosphates disparaissant donnent naissance à des hexosediphosphates, les pyrophosphates étant respectés; à $M/32$ - $M/64$, il se forme de l'acide phosphoglycérique et les pyrophosphates se décomposent. J. ROCHE.

Extraction du saponoside des noix de Sapindus mukorossi Gaerten et de Sapindus laurifolius Vahl; SARIN J. L. et BERI M. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 31, 712-713). — Le péricarpe (56,2 0/0 du fruit), séché et broyé, est extrait à $CH_3CO_2C_2H_5$ et l'élimination du solvant fournit une substance crémeuse impure qui est soumise à la purification. Cette dernière consiste à précipiter le sel de Ba du saponoside qui est insoluble dans la solution aqueuse de $(HO)_2Ba$ et peut ainsi être lavé au moyen de celle-ci. Le sel de Ba en suspension dans C_2H_5OH est décomposé par CO_2 et l'évaporation du solvant fournit une substance cristalline blanche, F. (peu net) à partir de 95°, insoluble dans la plupart des solvants organiques sauf CH_3OH . Rendement : 30,625 0/0 du péricarpe ou 17,21 0/0 du fruit total. Ce saponoside donne avec SO_4H_2 concentré, une coloration orangée qui tourne au violet. L'hydrolyse acide fournit la sapogénine, F. 318-319°. Dérivé triacétylé, F. 125-140°, ne cristallise dans aucun solvant. Dérivé benzoylé, cristaux (H_2O), F. 113-114°. L. SAUVE.

Sur la présence d'acide hexosediphosphorique dans le muscle squelettique; DEUTICKE H. J. et HOLLMANN D. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 258, 160-177). — Le muscle de Chien, de Lapin, de Grenouille est dépourvu d'acide hexosediphosphorique lorsqu'il est très rapidement et correctement prélevé; celui des animaux homéothermes s'enrichit progressivement en phosphoglycide *in vitro* sans aucune addition ou en présence de NaF et de $CH_2Cl.COOH$, mais non si l'animal a été préalablement insuliné et le muscle laissé *in situ* après la mort. Chez les poikilothermes on ne trouve pas d'hexosephosphate dans le muscle même quand on a provoqué un fort abaissement du taux des phosphates minéraux par téтанos et il est possible que la glycolyse ait lieu sans formation de l'ester diphosphorique. J. ROCHE.

La fermentation directe du maltose par la levure; LEIBOWITZ J. et HESTRIN S. (*Enzymologia*, 1939, 6, 15-26). — Description des conditions de pH , température et concentration en substrat dans lesquelles la levure fait fermenter le maltose, mais non le méthyl- α -glucoside. L'hexosediphosphate abolit la période d'induction de la fermentation du maltose, mais non du méthyl- α -glucoside. Par ailleurs, l'addition de glucose permet la fermentation immédiate du maltose. Il est donc très probable que la levure peut faire fermenter directement le maltose. J. ROCHE.

Action du groupe-SH sur la fermentation et la respiration des bactéries propioniques en présence de glucose; CHAIX P. et FROMAGEOT C. (*Enzymologia*, 1939, 6, 33-45). — Chez les bactéries propioniques (*Prop. pentosaceum* et *Zea*) la vitesse du métabolisme du glucose en aérobiose est toujours inférieure à ce qu'elle est en anaérobiose (Effet Pasteur). L'addition de cystéine aux milieux fait cesser cette inégalité et le métabolisme aérobiose peut même alors devenir plus intense que l'anaérobiose, l'effet Pasteur étant alors supprimé. On en conclut : 1° que le système fermentaire auquel est due la réaction : glucose \rightarrow corps en C_3 est inhibée par oxydation; 2° que la cystéine et H_2S protègent ce système contre l'oxydation; 3° que l'oxydation du système fermentaire et celle des produits en C_3 de la dégradation du glucose se font par des mécanismes différents. J. ROCHE.

L'inhibition de la formation d'acide lactique dans l'extrait de muscle après addition d'aldéhyde glycérique; SÜLLMANN H. (*Enzymologia*, 1939, 5, 372-382). — L'addition d'aldéhyde glycérique à un

extrait musculaire de Lapin inhibe la formation d'acide lactique dans celui-ci. Il est probable que c'est seulement à très forte concentration que l'inhibiteur exerce son action en empêchant directement la phosphorylation du glucose, tandis qu'à plus faible concentration l'aldolisation de l'aldéhyde glycérique avec l'acide triosephosphorique servant de substrat à la formation d'acide lactique empêche l'apparition de ce dernier dans le milieu. La glycogénolyse peut être simultanément arrêtée, mais l'aldéhyde glycérique ne joue dans ce processus aucun rôle direct.

J. ROCHE.

L'action de certains extraits tissulaires, des sels ammoniacaux et des amides sur la vitesse de fermentation des glucides par la levure de boulangerie; SMYTHE C. V. (*Enzymologia*, 1939, 6, 9-14). — L'extrait de testicule accélère fortement la fermentation du glucose par la levure de boulangerie, le constituant actif des préparations étant le chlorure d'ammonium. L'asparagine et la glutamine possèdent la même propriété et, comme les sels ammoniacaux, elles réduisent la période d'induction de la fermentation par les extraits de levure.

J. ROCHE.

Fermentations liées aux synthèses et fermentations indépendantes; FROMAGEOT C. et SAFARI R. (*Enzymologie*, 1937, 6, 57-63). — La fermentation de l'acide pyruvique par *Prop. pentosaceum* en croissance est accompagnée de la production d'un excès considérable d'acide acétique, ce qui traduit une différence dans le mode de fermentation de l'acide pyruvique suivant que les réactions que celle-ci comporte sont ou non liées à des processus de croissance.

J. ROCHE.

Sur certains processus au cours de la fermentation alcoolique par la levure vivante; KRUYK K. et KLINGMÜLLER V. (*Biochem. Z.*, 1939, 300, 343-353). — Le glucose disparaît au cours des premières minutes de fermentation sans qu'il apparaisse une quantité équivalente d'alcool ou de CO₂. Il n'y a pas de synthèse de glycogène. Il y a, par contre, des remaniements des phosphates et production d'acide hexosediphosphorique.

P. REISS.

Sur la cinétique de production de sucre dans les autolysats de froment d'après des dosages faits par différentes méthodes; KLEMEN R. et STUCIN D. (*Biochem. Z.*, 1939, 300, 338-342). — L'iodométrie donne toujours des valeurs plus élevées que la méthode de Bertrand. Il semble que cette différence puisse s'expliquer par l'intervention d'une saccharase : l'iodométrie ne saisit que le glucose alors que la méthode de Bertrand dose en plus le fructose.

P. REISS.

Sur le mécanisme de la synthèse d'acides gras et de graisses neutres par la levure *Endomyces vernalis*; REICHEL L. et SCHMID O. (*Biochem. Z.*, 1939, 300, 274-283). — On étudie l'assimilation par la levure de différents aldéhydes sous forme de composés bisulfiteux. Les aldéhydes octylique et décylque sont rapidement transformés en acides. L'aldéhyde hexylique n'est pas transformé. Les aldéhydes non saturés sont condensés en donnant de l'hexadiénal; on trouve un corps de poids équivalent 307 qui résulte donc de la condensation de 3 molécules. Avec l'octatriénal on trouve une condensation de 2 molécules, avec les aldéhydes crotonique et acétique de 4 molécules. En offrant du glycérol et de l'acide pyruvique on note la production de graisses neutres.

P. REISS.

Sur la concurrence de quelques substrats pour les enzymes des cellules vivantes de la levure de boulanger; SPERBER E. et RUNNSTROEM J. (*Biochem. Z.*, 1939, 300, 373-380). — On offre à de la

levure de boulanger des mélanges de deux substrats utilisables par elle, par exemple du glucose et de l'éthanol ou de l'acide pyruvique, ou encore de l'acide pyruvique et de l'éthanol. Le glucose est préféré à l'éthanol et à l'acide pyruvique; même à faible concentration, l'acide pyruvique est préféré à l'éthanol. Pour expliquer l'utilisation plus facile du glucose que de l'acide pyruvique on suppose que l'acide pyruvique formé dans la cellule existe sous la forme énolique, plus facilement métabolisable que la forme cétonique qui est celle qu'on peut introduire dans le milieu.

P. REISS.

Augmentation de la stimulation de la croissance par le moût de bière après action d'alcali ou d'acide chlorhydrique; HARTELIUS V. (*Biochem. Z.*, 1939, 300, 381-391). — Par un traitement alcalin ou acide du moût de bière, suivi de neutralisation, l'action stimulante sur la prolifération de la levure augmente. On attribue cet effet à l'hydrolyse de certains peptides qui libérerait des acides aminés stimulant la croissance comme, par exemple, la β -alanine.

P. REISS.

Acide iodacétique et contraction musculaire anaérobie; SACKS J. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, 126, 388-394). — Dans la contraction anaérobie du muscle de Grenouille empoisonné par l'acide iodacétique, la formation d'hexose-monophosphate a lieu directement à partir de la phosphocréatine et du glycogène. La formation d'hexosediphosphate n'a lieu qu'après l'apparition de transformations irréversibles dans le muscle et par conséquent ne doit pas nécessairement être regardée comme un processus normal. La formation d'hexosemonophosphate est une réaction indépendante de la formation d'acide lactique qui peut servir comme source d'énergie de substitution dans des conditions anaérobiques où la formation d'acide lactique est insuffisante ou inhibée. La présence de triosephosphate n'a pas été décelée dans les muscles empoisonnés fatigués renfermant de grandes quantités d'hexosediphosphate. L'inhibition de la formation d'acide lactique dans le muscle empoisonné par l'iodacétate n'est pas due à l'inhibition de l'oxydo-réduction du triosephosphate par cette substance. Les réactions des composés phosphorés qui ont lieu dans la contraction anaérobie du muscle empoisonné avant l'apparition de la contracture sont les mêmes que celles observées dans le muscle normal. Les réactions qui ont lieu dans la contraction anaérobie du muscle empoisonné ne sont pas nécessairement les mêmes que celles observées dans un extrait de muscle dans des conditions comparables.

M. MARQUIS.

Effets de l'acide pantothénique sur l'activité respiratoire; PRATT E. F. et WILLIAMS R. J. (*J. gen. Physiol.*, 1939, 22, 637-649). — L'acide pantothénique stimule la respiration de la levure, ce que n'ont pu faire, au même degré, 9 autres substances essayées, la thiamine ayant été la plus active parmi elles. L'acide pantothénique stimule la respiration de la Pomme, de la Pomme de terre et sans doute aussi celle de certains tissus animaux. L'acide pantothénique stimule la fermentation réalisée par les dialysats de jus de levure de bière.

F. KAYSER.

Effets des rayons X sur la glycolyse du glucose et de l'hexosediphosphate par le tissu tumoral; HOLMES B. E. (*Proc. Roy. Soc. London, B*, 1939, 127, 223-237). — La dose de rayons X suffisante pour inhiber la glycolyse du glucose par le tissu tumoral ne modifie pas la glycolyse de l'hexosediphosphate, ni celle des esters d'Emden ou de Cori.

F. KAYSER.

Sur la nature des esters phosphoriques formés dans les extraits de rein; KALCKAR H. (*Bio-*

chem. J., 1939, **33**, 631-641). — Les extraits de rein transforment l'acide adénylique en acide adénylpyrophosphorique; le glucose, le fructose et le fructose-6-phosphate donnent de l'ester fructosediphosphorique + de l'ester dihydroxyacétonéphosphorique; le glycérol donne de l'acide α -glycérophosphorique. Les extraits dialysés présentent un pouvoir phosphorylant accru par addition d'acide fumarique ou malique; il semble se former de l'acide phosphopyruvique. F. KAYSER.

Utilisation de l'anhydride carbonique pendant la dissimilation du glycérol par les bactéries propioniques; PHELPS A. S., JOHNSON M. J. et PERRINSON W. H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 726-728). — Les bactéries propioniques utilisent bien CO_2 au cours de la dissimilation du glycérol, ce qui confirme les travaux de Wood et Weikmann (*Ibid.*, 1938, **32**, 1262).

F. KAYSER.

L'oxydation du pyruvate dans le cerveau. V. Sa mise en évidence par l'étude du métabolisme de l'acide α -cétobutyrique; LONG C. et PETERS R. A. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 759-773). — La cocarboxylase est nécessaire à la décarboxylation par la levure des acides pyruvique, cétobutyrique et cétovalérique. La vitamine B_1 n'active la décarboxylase qu'en présence de cocarboxylase. Diverses mesures montrent que l'acide pyruvique et l'acide α -cétobutyrique (mais non l'acide α -cétovalérique) subissent des oxydations comparables; mais dans le cas de l'acide pyruvique, il existe dans le cerveau un 2^e système oxydatif qui est capable de transformer en CO_2 et H_2O les produits de l'oxydation initiale. F. KAYSER.

Effets du phlorizoside sur le métabolisme des glucides in vitro; BACH S. J. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 802-810). — Le phlorizoside augmente la synthèse des glucides par les coupes de foie en inhibant la disparition des glucides au début de l'incubation; cette disparition n'est pas affectée par l'insuline et serait due à une oxydation plutôt qu'à une fermentation. La phlorétine agit en sens inverse du phlorizoside. Le mélange glucose + phlorétine se comporte comme le phlorizoside. F. KAYSER.

Le métabolisme des acides lactique et pyruvique dans les tissus normaux et tumoraux. VI. Rétine du Bœuf et embryon du Poulet; GREIG M. E., MUNRO M. P. et ELLIOTT K. A. C. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 443-453). — Ni la rétine de Bœuf, ni l'embryon de Poulet ne font subir au lactate la transformation en pyruvate que lui fait subir le cortex rénal avec formation concomitante de succinate, de fumarate, de malate, d'oxalacétate. La rétine oxyde le lactate et le pyruvate; le succinate est oxydé lentement en fumarate; les acétate, formiate, β -hydroxybutyrate, citrate et α -cétoglutarate ne sont pas oxydés. L'oxydation de l'acide lactique fait apparaître intermédiairement un acide, non encore identifié, différent de l'acide lactique. L'embryon oxyde l'oxalate; il métabolise partiellement le lactate et le pyruvate mais non les succinate, fumarate, malate, α -cétoglutarate et citrate. F. KAYSER.

La phosphorylation des glucides dans les cellules vivantes; MACFARLANE M. G. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 565-578). — La levure qui fermente le glucose contient, pour 100 g., 30 mg. P, dont un tiers est sous forme d'hexosediphosphate (dosage pondéral du sel de phénylhydrazine de la 6-phos phoglucozazone, sel que l'on suppose obtenu avec un rendement de 70 0/0). Après addition de FNa , la fermentation est inhibée; on isole 7 mg. pour 100 g. de P à l'état d'acide phosphoglycérique. Dans l'ensemble, les résultats sont en accord avec la théorie d'Emden-Meyerhof et n'étaient pas la possibilité d'une glycolyse aphasphorylique. F. KAYSER.

F. KAYSER.

La diaphorase (facteur de coenzyme); LOCKHART E. E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 613-617). — La diaphorase n'existe pas chez les Champignons et n'existe que chez certaines Plantes supérieures. Elle est un oxydant spécifique de la dihydrocodéhydrase I. La diaphorase ne paraît pas indispensable dans les systèmes où les oxydations se font par l'intermédiaire de réductions de quinones. F. KAYSER.

Le rôle des phosphates dans la fermentation alcoolique chez les végétaux supérieurs; BONNAR J. et TANKO B. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 255-367). — Le fait que l'on ne constate en général pas de fixation de phosphates au cours de la fermentation des glucides par diverses farines ne constitue pas une preuve de l'absence de phosphorylation pendant ce processus, car ces farines contiennent des phosphatases dont l'action peu masquer la phosphorylation. Les phosphates favorisent spécifiquement la fermentation du glucose par la farine de pois et la réduction du bleu de méthylène par celle-ci augmente considérablement en présence d'hexosediphosphates. Toutefois, seule la décoloration du bleu de méthylène due à l'addition d'hexosephosphates est inhibée par l'acide monoiodacétique; tel n'est pas le cas pour celle que la farine de pois opère en dehors de toute addition d'activateur. Il est probable que les végétaux supérieurs font fermenter le glucose comme les levures par la réaction de Meyerhof-Kiessling en présence de phosphates et que cette réaction joue chez eux un rôle important dans le métabolisme glucidique. J. ROCHE.

Sur le système enzymatique transporteur de radicaux phosphoriques de l'acide phosphoglycérique à l'acide adénylique; BARANOWSKI P. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 262-272). — L'extrait de muscle de Lapin contient un système enzymatique effectuant le transport du radical phosphorique de l'acide phosphoglycérique à l'acide adénylique. La réaction, qui libère les acides adénosinetriphosphorique et pyruvique, présente un pH optimum voisin de 9. Elle comporte probablement plusieurs étapes, en particulier la transformation de l'ac. phosphoglycérique en phosphopyruvique. La phosphorylation de l'acide adénylique à partir de l'acide phosphopyruvique nécessite au moins deux enzymes et la présence d'ions Mg^{++} . J. ROCHE.

Sur les phosphorylations enzymatiques dans la fermentation alcoolique et la glycogénolyse musculaire; PARNAS J. K. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 166-184). — Revue d'ensemble.

Le dosage de la bactériochlorophylle; NIEL VAN C. B. et ARNOLD W. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 244-250). — Dosage basé sur l'extraction quantitative du pigment, sa transformation en bactériophéophytine et la mesure spectrophotométrique de l'absorption des solutions obtenues. J. ROCHE.

La phosphorylation dans les extraits de rein; KALCKAR H. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 365-371). — Les extraits de rein fluorés s'enrichissent en esters phosphoriques, ce qui est dû à une inhibition de leur activité phosphatasique en milieu faiblement acide. En présence de 0,2 0/0 FNa , on a observé l'estérification de 5-6 mg. P par g. de tissu. J. ROCHE.

Synthèse bactérienne de cocarboxylase; SILVERMANN M. et WERKMAN C. H. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 385-387). — *Propionibacterium pentosaceum* opère la synthèse de la cocarboxylase à partir de la vitamine B_1 cristallisée. J. ROCHE.

Le métabolisme intermédiaire de l'acide ci-

trique. II; MARTIUS C. (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **257**, 29-42). — Au cours du métabolisme de l'acide citrique par les purées de foie ou par diverses bactéries, il se forme de l'acide isocitrique, lequel a pu être isolé à l'état pur. En présence d'acide aconitique, les mêmes cellules produisent les acides citrique et isocitrique et les trois acides (citrique, isocitrique et aconitique) coexistent en équilibre. J. ROCHE.

Sur la séparation chromatographique de divers enzymes dans l'émulsine; ZECHMEISTER L., TOTH G. et BALINT M. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 302-306). — La filtration de l'émulsine sur une colonne de bauxite a permis d'adsorber spécifiquement la β -*D*-glucosidase, l' α -*D*-galactosidase et la chitinase ne se fixant pas à la bauxite dans cette première opération. La solution obtenue à partir de celle-ci contient les deux derniers enzymes et l' α -*D*-galactosidase est alors adsorbable. J. ROCHE.

Recherches sur les substances pectiques. IV. Séparation des enzymes pectiques; ROTHSCHILD H. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 359-364). — Il est possible de séparer, soit par précipitation fractionnée à l'acétone ou à l'alcool, soit par filtration à travers une bongie Chamberland, la pectase et la pectolase produites par les bactéries pectolytiques. J. ROCHE.

Nouvelles études sur l'hydrolyse de l'amidon par l'amylase de la patate; GIRI K. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 249-262). — Vis-à-vis de l'amidon soluble de Zulkowski et de l'amylase amylose (préparé par électrodialyse sur cellophane de l'amidon de pomme de terre autoclavé 30 minutes à 120°), l'amylase de la patate se comporte comme la β -amylase pure d'orge non germé. Il y a hydrolyse sélective d'une partie de l'amidon, le résidu ressemblant à l'érythrogranulose, hydrolysable seulement par l' α -amylase du malt. Quant à l'amylase amylose, il y a hydrolyse totale, mais la coloration donnée par l'iode diminue graduellement jusqu'à saccharification complète. M. GRANDPERRIN.

Décomposition enzymatique du glycogène par des extraits de foie; CORI G. et CORI C. (*Proc. Soc. Biol. Med.*, 1938, **39**, 337). — La formation d'hexosemonophosphate à partir du glycogène par action d'un extrait de foie dialysé (cf. *J. Biol. Chem.*, 1938, **123**, 375 et **124**, 543) est activée par l'acide adénylique et inhibée par le phlorizoside. P. MEUNIER.

Etudes sur la phosphatase. VIII. Sur l'activité des phosphatases du sang, du sérum et de l'urine dans la leucémie chronique myéloïde; IWATSURU R. et NANJO K. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 422-428). — Chez l'Homme normal le sang contient peu de phosphatase, le sérum encore moins et l'urine pratiquement pas. Dans la leucémie myéloïde chronique ces 3 liquides sont riches en phosphatase. La radiothérapie abaisse l'activité phosphatasique du sang total et augmente celle du sérum et de l'urine. La phosphatase du sérum provient de la destruction des leucocytes. — **IX. Sur l'influence des rayons ultraviolets, infrarouges et X sur la phosphatase; (ibid., p. 429-436).** — En opérant sur des solutions de phosphatase préparées à partir du cortex du rein de Bovidés, une irradiation par les rayons U.-V., infrarouges ou X (2 HED) est sans action sur l'activité phosphatasique. L'exposition d'un Lapin aux rayons U.-V. fait diminuer le taux des leucocytes neutrophiles du sang, puis l'activité phosphatasique du sang total et du sérum. A la suite de 4 séances de radiothérapie (1 HED) le nombre des leucocytes diminue; leur désintégration libère des phosphatases qu'on retrouve dans le sérum. P. REISS.

Identification de deux phosphatases « alcalines » dans les organes animaux; CLOETENS R. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 46-56). — L'étude de l'activité phosphatasique d'extraits d'organes à pH 9, en l'absence ou en présence de CNK et de SO_4Mg a permis de déceler l'existence de deux phosphomonoestérases actives en milieu alcalin dans ces extraits. L'une d'elles est inactive en l'absence de Mg^{++} et non inhibée par CNK. L'autre est active en l'absence de Mg^{++} et inhibée par CNK. Ces deux enzymes sont mélangés en proportions variables dans les divers organes. J. ROCHE.

La phosphatase des feuilles d'amandier; COURTOIS J. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 288-292). — Les feuilles d'amandier contiennent une phosphatase extractible par l'eau, de pH optimum d'action 5,4-5,7, plus active sur l' α -que sur le β -glycérophosphate et sur le *n*-propyl que sur l'isopropylphosphate. Il est probable que la diversité de l'action de l'enzyme sur ces substrats n'est pas le fait de la multiplicité des phosphatases extraites, mais qu'elle peut être expliquée par l'inégale affinité de l'estérase pour les divers substrats qui lui sont offerts. J. ROCHE.

Sur la nature de la phosphatase alcaline; CEDRANGOLO F. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 72-79). — La phosphomonoestérase A_1 extraite du cerveau de Bœuf est probablement de nature protéosique. C'est un ampholyte de pHi voisin de 8,9, ce pH correspondant à l'optimum d'action de l'enzyme. Celui-ci est adsorbé préférentiellement par les adsorbants positivement chargés. J. ROCHE.

Hydrolyse comparée des acides α -et β -glycérophosphoriques par diverses phosphatases végétales. V. Recherches sur la purification de la phosphatase d'amandes; COURTOIS J. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 273-287). — Il n'a pas été possible de séparer une α - et une β -glycérophosphatase spécifiques dans les extraits d'amande; tout se passe comme si le même enzyme hydrolysait les deux isomères. Toutefois, certaines modifications du support colloïdal de la phosphatase affecteraient plus énergiquement l'action de celle-ci sur l' α que sur le β -glycérophosphate (autolyse, action de l'ammoniaque). L'enzyme est facilement extrait par l'eau, fixé sur les adsorbants usuels (alumine, charbon) et mise en élution par les glycérophosphates. Les préparations purifiées par adsorption sont dépourvues de Mg et non activables par les sels de Mg , mais elles sont activées par les cendres d'amande. J. ROCHE.

Recherches sur les pyrophosphatases végétales. II. Activités glycérophosphatasique et pyrophosphatasique de diverses préparations fermentaires d'amande; FLEURY P. et COURTOIS J. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 255-261). — On rencontre dans l'extrait d'amandes deux phosphatases: une pyrophosphatase, lyoenzyme adsorbable sur alumine et mise en élution par les glycérophosphates et une phosphoestérase de pH optimum égal à 5,5, comme la pyrophosphatase. L'individualité de ces deux enzymes ressort du fait qu'il est possible de détruire l'activité pyrophosphatasique en conservant une activité estérasiqne nette. J. ROCHE.

Sur la spécificité des phosphatases de la prostate et des testicules; REIS J. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 251-253). — L'activité phosphatasique de la prostate et du sperme est liée à la présence d'un mélange d'une faible proportion de glycérophosphatase avec une forte proportion de 5-nucléotidase. L'optimum d'action de cette dernière est à pH voisin de 9 et les testicules en sont plus riches que tous les autres tissus. J. ROCHE.

Recherches sur la phosphomonoestérase du

sérum active en milieu faiblement acide; LUNDSTEEN E. et VERMEHREN M. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 27-32). — Alors que le sérum sanguin des sujets normaux contient une seule phosphatase de pH optimum voisin de 9, on a pu mettre en évidence par ailleurs dans celui d'un sujet atteint de cancer de la prostate une phosphatase à optimum d'action de 6,0, identique à celle extraite de la prostate par Kutscher.

J. ROCHE.

Sur l'action des estérases hépatique et pancréatique sur les polyols, les glucides et sur leurs esters; VON PRZYLECKI S. J. et SYM E. A. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 135-139). — Les alcools primaires, à l'exception du méthanol doué d'une réactivité exceptionnellement grande, sont tous équivalents en tant que substrats de la synthèse des glycérides par les lipases pancréatique et hépatique; on ne note en effet aucune influence nette de la longueur des chaînes carbonées de ces corps sur la liposynthèse ni sur la lipolyse enzymatique. Les alcools secondaires sont doués d'une réactivité beaucoup moindre dans ces processus. Quant à l'accumulation des groupements -OH au voisinage les uns des autres dans une molécule elle est défavorable à l'activité des estérases. Il n'a pas été possible d'estérifier les glucides au moyen de celles-ci, lesquelles opèrent néanmoins l'hydrolyse des esters glucidiques (acétates).

J. ROCHE.

Influence des variations de composition du système sur la synthèse enzymatique des glycérides oléiques; BENIGNO P. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 293-301). — L'intensité de la synthèse de glycérides oléiques sous l'influence de la lipase pancréatique est fonction de la valeur du rapport : glycérol acide oléique. Les valeurs optima de ce rapport et le rendement de la synthèse sont fonction par ailleurs des concentrations initiales en enzyme et en glycérol.

J. ROCHE.

Sur la répartition de la lipase et de l'arginase entre les noyaux et le protoplasme dans les cellules hépatiques; BEHRENS M. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 27-32). — Alors que le protoplasme et le noyau des cellules hépatiques (Cobaye) sont également riches en arginase, le premier seul contient des quantités appréciables de lipase.

J. ROCHE.

Phosphatase et développement dentaire; ROCHE J. et BULLINGER E. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 976). — Les dents de Séliaciens (Roussettes : *Scylliorhynchus stellaris* L. et Requins « peau bleue » : *Carcharias glaucus* L. contiennent de la phosphomonoestérase A (Folley et Kay) comme les os de Mammifères. L'activité phosphatasique est la plus élevée dans les tissus (dents et tissus voisins de leur base d'implantation) où se déroulent des processus d'ossification, et surtout dans les ébauches dentaires non calcifiées. Après un certain degré de calcification des dents la richesse en enzyme décroît. L'activité enzymatique des organes et leur enrichissement en sels sont nettement dissociés au début et à la fin de l'évolution dentaire. L'enzyme joue le rôle d'agent accélérateur de la calcification pendant les premières étapes du développement.

P. PRÉCEPTIS.

Etude de la cholestérol estérase du cerveau et du foie; SPERRY W. M. et BRAND F. C. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Purification de la cholinestérase du sérum et cristallisation des albumines du sérum; Mc MEEKIN Th. L. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXVI-LXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e

Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Spécificité de la cholinestérase; GLICK D. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la température sur l'activité de la phosphatase des os; BODANSKY O. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, X). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Hydrolyse de l'acide adénosinetriphosphorique par les phosphatases des os et du venin; HITCHINGS G. H. et FULLER H. S. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Un enzyme bactérien qui transforme la créatine en son anhydride, la créatinine; DUBOS R. et MILLER B. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 65). — On a trouvé deux espèces bactériennes capables d'effectuer cette transformation en anaérobiose.

P. MEUNIER.

Conservation de la catépsine; EDER H., BRADLEY H. C. et BELFER S. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXIII-XXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Synthèse biologique de l'acide hippurique in vitro; BORSOOK H. et DUBNOFF J. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CXIV-CXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Etude des enzymes des graines de Butea Frondosa. I. Enzyme protéolytique; CHATTERJEE N. R., GHOSH S. et CHOPPA N. R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 101-106). — On a préparé des extraits avec ClNa 1 0/0, ClNa 10 0/0, le glycérol et l'eau, et on a étudié systématiquement la digestion de la peptone de Witte, de la caséine, de l'albumine d'œuf, de la gélatine et de la fibrine. Les conditions optimum sont réalisées avec un milieu légèrement alcalin et une température de 40° environ. L'activation la meilleure est fournie par CNH. L'enzyme semble être un mélange de protéidase et de polypeptidase. — **II. Enzyme lipolytique;** Id. (*Ibid.*, p. 107-109). — Les graines de *Butea Frondosa* contiennent en outre un enzyme lipolytique qui a été étudiée sur des substrats huileux (huile d'olive, huile de castor et huile de colza). Les conditions optimum sont les mêmes que plus haut et les émulsions aqueuses des graines brutes présentent une activité aussi bonne que les graines déshuilées. (Anglais.)

Y. MENAGER.

A propos des protéases de B. sporogenes. Sur une nouvelle protéidase et sur des peptidases activables; MASCHMANN E. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 89-112). — Dans une culture anaérobie de *B. sporogenes* sur bouillon peptoné apparaissent, au cours des premières 20 heures de culture, des ferments protéolytiques. Une protéidase peut être isolée par précipitation fractionnée au méthanol. Elle a vis-à-vis de divers protéides un optimum d'action à pH 7. Le ferment se détruit vite au-dessous de pH 5. On n'a pas trouvé d'activateur; la cystéine, CNH, Hg, Cu et Fe inhibent. Des cultures plus âgées de *B. sporogenes* s'enrichissent également en peptidase qui est activable par l'acide ascorbique et la cystéine.

P. REISS.

Désamination enzymatique de la l-histidine; NAKAJIMA T. (*J. Osaka Med. Soc. Japan*, 1938, **37**, 1457-1462). — On a mis en évidence la production d'acide urocanique par désamination bactérienne de la l-histidine. L'acide urocanique ne se produit pas à partir d'acide imidazolyl-lactique dans les mêmes conditions.

F. EGAMI.

Produits de la dégradation non hydrolytique de la fibrine. Action des protéidases sur ces produits; FEIGENBAUM J. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 122-135). — La fibrine se dissout dans le β -naphthol entre 135° et 145° en se décomposant en divers produits de poids moléculaire peu élevé du type acropeptide. Deux de ceux-ci ont été identifiés; l'un contient 2 mol. de leucine, 2 de proline, 2 d'acide glutamique, 1 d'acide aspartique et 1 de lysine; l'autre renferme 1 mol. d'histidine, 2 de leucine, 1 de proline, 2 d'acide glutamique, 1 d'acide aspartique et 1 d'alanine. La pepsine et la papaine activée ouvrent la chaîne cyclopeptidique constituant ces corps, mais les polypeptidases sont sans action sur eux.

J. ROCHE.

Sur l'hydrogénation enzymatique de l'acide déhydrodésoxycholique par la levure; CHAI KEUNG KIM (*Enzymologia*, 1939, **6**, 105-107). — Le suc de macération de levure réduit l'acide 3.12-dicétocholanique en 3-oxy, 12-cétocholanique et l'acide 3-céto, 12-acétoxycholanique en 3-oxy, 12-acétoxycholanique.

J. ROCHE.

Sur la dégradation des acropeptides par la protéidase pancréatique; LICHTENSTEIN N. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 108-112). — Les acropeptides provenant de la dégradation anhydrolytique des protéides sont hydrolysés par la protéidase pancréatique pure et plus énergiquement encore si cet enzyme est mélangé à la protaminase pancréatique. L'action de ces enzymes consiste en la transformation en polypeptides des chaînes polypeptidiques cyclisées par anhydrisation au cours de la formation des acropeptides.

J. ROCHE.

Sur la question de l'identité de l'enzyme de Schardinger avec la xanthineoxydase et l'aldéhydémutase; DIXON M. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 198-225). — Important ensemble de faits expérimentaux établissant que l'aldéhydoxydase et l'aldéhydémutase sont deux enzymes distincts. En effet: 1° L'oxydase de Schardinger n'a pas d'activité mutasique. 2° L'aldéhydémutase des tissus animaux n'oxyde pas les aldéhydes. 3° Les deux enzymes peuvent être séparés de leur mélange. 4° L'oxydase est inhibée par CNK, vis-à-vis duquel la mutase est indifférente. 5° La mutase est inhibée par les iodacétates, l'oxydase non. 6° L'activité mutasique est sous la dépendance d'un coenzyme, celle de l'aldéhydoxydase non. 7° L'oxydase agit sur les aldéhydes aromatiques, lesquels ne servent pas de substrat à la mutase. L'aldéhydoxydase et la xanthineoxydase constituent par ailleurs un seul enzyme: l'oxydation des deux substrats est en effet toujours influencée identiquement par les mêmes activateurs et inhibiteurs et il est impossible de les fractionner.

J. ROCHE.

Etude comparée de la peroxydase et de quelques oxydases; GRAUBARD M. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 332-346). — Il existe trois différents types de phénolases: la tyrosinase, la laccase et la pyrocatechol-oxydase, dont les spécificités sont différentes. Ces trois enzymes produisent, comme la peroxydase, des composés quinoniques à partir de leurs substrats. La laccase et la peroxydase ont la même spécificité, mais la première agit aux dépens de l'oxygène des peroxydes, la seconde aux dépens de celui de l'air. Dans diverses réactions, le pyrocatechol ou d'autres corps quinonogènes peuvent jouer le rôle de « transporteur » en présence d'une oxydase et permettre grâce à cela

l'oxydation d'un corps ne servant pas de substrat à l'enzyme en leur absence. Les substances quinonogènes sont alors alternativement réduites par le substrat et oxydées par l'enzyme. L'oxydase de l'acide ascorbique est un enzyme particulier, ne contenant pas de Cu, oxydant la vitamine C plus rapidement que le pyrogallol, l'adrénaline, l'hydroquinone et le pyrocatechol. La cytochromeoxydase possède certaines propriétés de la laccase, mais ni celle-ci, ni la tyrosinase, ni la pyrocatechol-oxydase ne peuvent employer le cytochrome comme transporteur d'oxygène dans les réactions qu'elles catalysent.

J. ROCHE.

Sur l'oxydase de l'acide dioxymaléique; BANGA I. et PHILIPPOT E. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 147-159). — Une oxydase spécifique de l'acide dioxymaléique existe dans un très grand nombre de végétaux, que ceux-ci soient ou non pourvus d'oxydases spécifiques de l'acide ascorbique ou de polyphénols. Le nouvel enzyme oxyde le diol en dicéto, la réaction étant catalysée par des traces de métal et inhibée par l'acide ascorbique.

J. ROCHE.

Sur la spécificité de la d-aminoacidoxydase; FELIX K. et ZORN K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 16-26). — La d-aminoacidoxydase des extraits de rein détermine spécifiquement en les oxydant les antipodes optiques des acides aminés naturels. Elle est particulièrement active sur les d-alanine, valine, acide aminobutyrique, norleucine, acide aspartique, phénylalanine, tyrosine, dioxyphénylalanine; elle l'est moins sur les d-leucine et acide glutamique, à peine sur les d-arginine et sérine et pas sur le glycocole et la d-lysine. Les extraits rénaux oxydent en outre la putrescine et la cadavérine en libérant NH₃ et les acides monoaminés correspondants. L'agmatine est incomplètement oxydée dans les mêmes conditions, la colamine et la tyramine ne le sont pas.

J. ROCHE.

Réactions couplées avec le coenzyme et mettant en jeu la déshydrogénase glutamique; DEWAN J. G. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 549-550). — La présence du coenzyme I et de l'enzyme correspondant est nécessaire à l'oxydation anaérobie du glutamate soit par le pyruvate soit par l'oxalacétate.

F. KAYSER.

Expériences sur la constitution du dinucléotide de l'alloxazine et de l'adénine; ABRAHAM E. P. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 543-548). — L'étude de l'hydrolyse acide confirme que le coenzyme de l'aminooxydase peut être hydrolysé en 2 mononucléotides, l'acide adénylique et l'acide lactoflavine-5-phosphorique.

F. KAYSER.

Les désaminases de l'adénosine et de l'acide adénylique dans le sang et dans les tissus; CONWAY E. J. et COOKE R. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 479-492). — La désaminase de l'acide adénylique qui existe dans les tissus et dans le sang peut être inhibée par certains tampons (bicarbonate, phosphate véronal); dans les tissus, elle est inhibée par des substances spécifiques dont l'effet s'atténue par dilution (cas du sang). Ces inhibiteurs sont absents ou sont inefficaces dans les muscles volontaires. La désaminase de l'adénosine n'est pas influencée par de semblables inhibiteurs. Certains tissus (muscles volontaires, tissu nerveux, oreillettes, hématies) désaminent l'acide adénylique directement; d'autres tissus (rein, foie, intestin, muscle lisse, ventricule, sang après départ du CO₂) ne désaminent l'acide adénylique qu'après déphosphorylation. Le muscle volontaire est 40 fois plus riche en désaminase adénylique que les autres tissus, mais l'activité désaminasique rapportée au poids est 1000 fois plus forte que pour les autres tissus. La désaminase de

l'adénosine est particulièrement abondante dans l'intestin (appendice, duodénum, jéjunum). Contrairement à Lohmann (*Biochem. Z.*, 1935, **282**, 109) il a été trouvé des quantités appréciables de désaminase de l'acide adénylique dans les muscles de la pince du Crabe.

F. KAYSER.

Sur un enzyme du bacille tuberculeux; MOERKE G. A. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 435-442). — Le bacille tuberculeux humain, placé dans un milieu salé et phénolé, présente une activité oxydasique qui paraît imputable à une polyphénoloxydase; le bleu de méthylène ne sert pas d'accepteur d'H pour l'oxydation du pyrocatechol par cet enzyme. L'enzyme est en partie précipité par action des agents qui précipitent les protéides.

F. KAYSER.

Inhibition des déshydrogénases par le venin de Serpent; CHAIN E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 407-411). — Le venin inhibe les déshydrogénases suivantes qui comportent toutes des coenzymes: lactique, malique, β hydroxybutyrique, amino-acide-déshydrogénase. Les autres enzymes essayés (déshydrogénases succinique et α -glycérophosphorique, oxydases du cytochrome, de la xanthine et de l'acide urique) ne sont pas inactivées ou ne le sont que partiellement. Le coenzyme I est inactivé avec libération d'acides; le venin contient donc une nucléotidase.

F. KAYSER.

Sur le rôle catalytique du flavoprotéide du cœur; CORRAN H. S., GREEN D. E. et STRAUB F. B. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 793-801). — Le flavoprotéide du cœur catalyse l'oxydation du nucléotide dihydropyridinique par des transporteurs d'H tels que le bleu de méthylène. Le mécanisme de cette action catalytique met en jeu un cycle de réductions du flavoprotéide par le coenzyme réduit, et d'oxydations de la forme leuco par le transporteur d'H. Dans les conditions optima, 1 mol. de flavoprotéide catalyse l'oxydation de 8500 mol. de dihydrocoenzyme I par minute. La diaphorase (ou facteur du coenzyme) est considérée comme identique au flavoprotéide cardiaque.

F. KAYSER.

Isolement et propriétés d'un flavoprotéide extrait du myocarde; STRAUB F. B. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 787-792). — Le protéide isolé a pour groupement prosthétique le coenzyme de l'acide-amino-oxydase. Quelques propriétés, dont le spectre d'absorption de ce protéide, sont indiquées.

F. KAYSER.

Cytochrome et cytochrome-oxydase; KEILIN D. et HARTSEE E. F. (*Proc. roy. Soc. London*, B, 1939, **127**, 167-191). — On a obtenu des préparations de myocarde riches en cytochrome-oxydase et en succino-déshydrogénase, contenant des cytochromes *a*, *b*, *c*, et aussi un composant *a*₃ caractérisé par son absorption à 448 m μ (bande γ). Le corps *a*₃ existe aussi dans les muscles thoraciques des Insectes, dans la levure, dans les bactéries aérobies strictes. Le corps *a*₃ est thermolabile et autoxydable; sa forme réduite se combine à CO en donnant un composé qui présente 2 bandes d'absorption (590 et 432 m μ); *a*₃ se combine aussi à CNK en donnant 2 composés; l'un, avec Fe divalent, est autoxydable, l'autre, avec Fe trivalent, est difficilement réductible. Lorsque Fe est trivalent, *a*₃ se combine avec SH₂, N₃Na, NHOH. Ces diverses propriétés font penser que *a*₃ n'est autre que la cytochrome-oxydase et qu'il pourrait être identifié au ferment respiratoire de Warburg.

F. KAYSER.

Les processus fermentaires dans la fabrication du Thé. II. Quelques propriétés de la peroxydase du Thé. III. Le mécanisme de la fermentation; ROBERTS E. A. H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 836-852). — II. La teneur de la feuille de Thé en peroxydase subit des variations saisonnières qui dépendent aussi du degré de

l'humidité: la teneur en peroxydase s'accroît quand l'humidité décroît et passe par un maximum pour une humidité de 72 0/0. Le taux d'oxydation du tanin n'est pas proportionnel à l'activité peroxydasique, ce qui prouve que la peroxydase est toujours en excès. III. H₂O₂ nécessaire à l'oxydation du tanin par la peroxydase est fournie par l'oxydation aérobie de l'acide ascorbique qui contrôle donc toute la fermentation. Les substances qui s'oxydent, en dehors du tanin, sont identifiées au glucose; l'acide de hydroascorbique est l'accepteur d'H qui permet la dégradation oxydante du glucose. L'oxydation du tanin correspond à la fixation d'un atome O par mol. de tanin. Le produit d'oxydation subit ensuite une condensation irréversible.

F. KAYSER.

Sur l'oxydase de l'acide ascorbique; SPRUYT J. et VOGELSANG G. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1938, **23**, 424-433). — On a déterminé la quantité d'acide ascorbique oxydée en 30 minutes, à pH 5,5, par 1 cm³ de jus de divers fruits exotiques. Le jus de *Moringa oleifera* est le plus actif. Le rôle de Cu a été envisagé: les jus essayés en renfermaient de 0,69 à 0,74 mg. par kg.

P. MEUNIER.

Activité peroxydasique du mélange de l'alloxane et d'un aldéhyde; JACOBS H. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 131). — Une solution aqueuse même diluée (formaldéhyde à 1/50.000) d'un aldéhyde additionné d'un peu d'alloxane et de H₂O₂ se conduit comme un agent peroxydasique vis-à-vis de la benzidine par exemple. L'existence dans les milieux naturels d'un tel mélange est envisagée.

P. MEUNIER.

Décomposition quantitative de la cocarboxylase en thiamine libre par voie enzymatique; MELNICK D. et FIELD H. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 317). — Les eaux de lavage de la levure abandonnées à pH 4,5 fournissent une augmentation importante de leur teneur en vitamine B₁ libre (déterminée par colorimétrie avec la *p*-amino-acétophénone). Ce phénomène est dû à la décomposition de la cocarboxylase par la phosphatase de la levure.

P. MEUNIER.

Oxydation enzymatique des aminoacides soufrés; MEDES G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXVII-LXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

La décomposition anaérobie de la cystéine par *Bacterium coli*. I. Existence d'une cystéinase, ferment d'adaptation; DESNUELLE P. et FROMAGEOT C. (*Enzymologia*, 1938, **6**, 80-87). — L'étude cinétique du dégagement de SH₂ à partir de *l*-cystéine par *B. coli* en anaérobiose montre que les bactéries ne contiennent pas normalement de cystéinase, mais qu'elles en font la synthèse en dix heures environ, dans les conditions expérimentales adoptées, en présence de thiol. Les bactéries ainsi adaptées peuvent servir de matière première pour la préparation de poudres ou d'extraits doués d'une activité cystéinase.

J. ROCHE.

Sur l'oxydation, en anaérobiose, du cytochrome C réduit, par le bacille coli en présence de nitrate; AUBEL E. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 444). — L'oxydation du cytochrome (disparition des raies 5200 et 5500) est due aux nitrites formés. En supprimant le glucose du milieu, il ne se forme pas de nitrites et il n'y a pas d'oxydation du cytochrome. Les quantités d'acide pyruvique et de nitrites obtenues avec ou sans cytochrome *c* sont les mêmes.

P. PRÉCEPTIS.

Expériences microbiologiques sur la corrosion anaérobie; BUNKER H. J. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 93-100). — La corrosion de l'acier par les sul-

fates ne peut être expliquée par une action purement chimique de ces corps; elle est due à l'activité des organismes réducteurs des sulfates du type *Vibrio desulphuricans*. Ces vibrions forcent le sulfate présent dans le sol à agir comme un accepteur de H_2 et de là comme un dépolarisant de la cathode tandis que SFe

est formé par action de SH_2 sur Fe dissous à l'anode. La perte de poids subie par une éprouvette d'acier placée dans un sol inoculé avec *V. desulphuricans* est environ 20 fois plus grande que celle d'une éprouvette analogue conservée dans un milieu stérile.

L. SAUVE.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

L'emploi du deutérium dans les recherches biologiques; KROGH A. (*Enzymologia*, 1938, 5, 185-189). — Revue d'ensemble.

L'application de l'emploi des isotopes comme indicateurs dans les recherches biologiques; HEVESY G. (*Enzymologia*, 1938, 5, 138-157). — Mise au point d'ensemble.

Biochimie du strontium; ANDERSCH M. et FAY M. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, III). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur le métabolisme des matières minérales au moyen des isotopes radioactifs artificiels. III. Influence de la vitamine D sur le métabolisme du phosphore chez le Rat rachitique; COHN W. E. et GREENBERG D. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, XVI-XVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Taux en eau et en électrolytes du tissu rénal de Chien; EICHELBERGER L. et RIBLER W. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, XXIV-XXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Facteurs influençant la répartition des sels minéraux et de l'eau dans le muscle; LOWRY O. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'iode hormonal du sang et la réserve d'iodes en rapport avec le métabolisme basal; McCLENDON J. F. et RIGE C. O. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur le fer du sang chez le fœtus du Cobaye; MASON M. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXIV-LXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Echanges d'électrolytes et d'eau entre le muscle et le sang dans l'insuffisance surrénale; MUNTWYLER E., MAUTZ F. R., MANGUN G. et MELLORS R. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Élimination des sulfates et du saccharose chez l'Homme normal; POWER M., GONDSMIT A. et KEITH N. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXXIX-LXXX). — Résumé d'une communication faite

au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Variations du phosphore dans le sérum et l'urine de l'Homme après ingestion d'huile d'olive; REISER R. et HANES F. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXXXII-LXXXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de diverses doses de vitamine B₁ et de fer sur la rétention du fer et le taux en lipides du jeune Rat normal; SCHLUTZ F. W. et OLDHAM H. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, LXXXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur le bilan du magnésium chez l'enfant; SHUKERS C. F., KNOTT E. M. et SCHLUTZ F. W. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, XCII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de l'acétate de désoxycorticostérone (hormone cortico-surrénale synthétique) sur le volume et la teneur en électrolytes du plasma sanguin de sujets atteints de la maladie d'Addison; THORN G. W. et HOWARD R. P. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, CII-CIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Répartition dans l'organisme des sels de magnésium injectés par voie intra-veineuse; WINKLER A. W., SMITH P. K. et SCHARTZ B. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, 128, n° 3, CXII-CXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada, avril 1939).

Modifications de la composition du sang du Porcelet sous l'influence du ravitaillement alimentaire en minéraux; MAREK J., WELLMANN O. et URBANYI L. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 257, 246-254). — Les teneurs en Ca, Mg et P inorganique du sang sont sous la dépendance étroite de la composition chimique du régime chez le Porcelet. Toute augmentation de l'ingestion de Ca provoque une hypercalcémie et une hypophosphatémie, tandis que l'on observe le contraire après augmentation du taux des phosphates dans le régime; de même lors d'un appauvrissement de celui-ci en Ca. Une hypermagnésémie ne peut être obtenue qu'après administration d'un excès de sels de Mg.

J. ROCHE.

Les modalités du dépôt du fer décelable morphologiquement dans les organismes suivant la nature de la préparation administrée; VOSSHÜHLER P. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, 257, 217-231). — L'administration au Lapin de diverses préparations martiales a conduit dans tous les cas à une fixation identique de métal (mise en évidence par les réactions du bleu de

Turnbull ou de Prusse) dans les organes. Fe^{II} ou Fe^{III} est mis en réserve de la même manière tant en ce qui concerne le temps nécessaire à la formation de dépôts que la grandeur de ceux-ci. L'estomac résorbe les préparations martiales plus intensément qu'il n'est en général admis.

J. ROCHE.

Sur les chloropexies locales; MINET J. et WAREMBOURG H. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 967). — Dans les tissus malades (25 sujets atteints d'affections diverses) on note une augmentation de Cl qui marche de pair avec un accroissement de l'humidité. P. PRÉCEPTIS.

Le potassium des tissus des Rats surrénoprires; MARENZI A. D. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1244). — Diminution marquée dans le cœur et le foie, faible ou nulle dans le muscle et le cerveau. Dans le sérum sanguin, forte augmentation de K et diminution de Na. Diminution de la glycémie, du glycogène hépatique et du glycogène musculaire. Ces troubles sont maxima au bout de 25 jours et disparaissent 60 jours après l'opération. Ils n'apparaissent pas après injection d'extrait cortical actif. P. PRÉCEPTIS.

Valeur du dosage de potassium comme test d'altération du sang conservé; JEANNENEY G. et SERVANTIÉ L. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1189). — On note, durant 12 jours, une augmentation progressive du K plasmatique du sang conservé à la glacière. Cette modification expliquerait le ralentissement de la vitesse de sédimentation. On peut ainsi étudier la conservation du sang en présence de différents anticoagulants. P. PRÉCEPTIS.

Le système osseux, unité physiologique. Modifications générales de la composition du squelette après fracture d'un os long; ROCHE J. et MOURGUE M. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 978). — La fracture d'un os et sa réparation ne sont pas des phénomènes locaux, car après fracture d'un os long (humérus chez le Pigeon, fémur chez le Rat) on retrouve qualitativement les mêmes variations de composition dans la pièce squelettique intacte homologue, aux divers temps de l'expérience (teneurs en P et N; P/N). Ces variations sont toutefois quantitativement moins importantes dans l'os normal que dans l'os lésé. Ces faits confirment l'hypothèse que l'ensemble des organes osseux constitue un système physiologiquement homogène. P. PRÉCEPTIS.

Sur l'absorption des phosphates par l'intestin; PATWARDHAN V. N. et NHA VI N. G. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 663-670). — Des dosages de P ont été pratiqués dans le sang et la lymphe après injection intraduodénale de divers composés phosphorés au Chien anesthésié. L'o-phosphate de Na est absorbé rapidement à pH 9, plus lentement à pH 7 ou 5. Le glycérophosphate est absorbé comme le phosphate à pH 7 et plus lentement que lui à pH 5. Le phytate de Na n'est absorbé ni à pH 3,8, ni à pH 5,3. La calcémie diminue quand P est absorbé, mais quand le glycérophosphate de Ca est absorbé, Ca et P augmentent conjointement. F. KAYSER.

Dosage du potassium. Teneur en potassium du muscle volontaire normal; CUMINGS J. N. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 642-644). — Le dosage est effectué par emploi du cobaltinitrite de Ag et Na, isolement du complexe et argentimétrie au moyen de SCNK. Teneur des muscles normaux prélevés par biopsie sur des individus sains : 0,28 0/0 du poids frais (extrêmes 0,20 et 0,35) soit 0,98 0/0 du poids sec (extrêmes 0,8 et 1,2). F. KAYSER.

Le sort du calcium et du magnésium après leur injection intraveineuse à des Hommes nor-

maux; McCANCE R. A. et WIDDOWSON E. M. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 523-529). — 0,186 g. de Ca et 0,219 g. de Mg ont été injectés à des sujets normaux par voie intra-veineuse. En général ces quantités se retrouvent intégralement dans l'urine; l'intestin ne rejette pas l'excès de Ca ou de Mg. F. KAYSER.

Dosage de fer dans les ganglions lymphatiques de la Souris pendant un traitement carcinogénétique; WARREN F. L. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 729-733). — La quantité de fer contenue dans les ganglions est 5 fois plus forte chez les Souris carcinomateuses que chez les Souris normales. F. KAYSER.

Teneur en zinc des tissus épidermiques au cours du béri-béri; EGGLETON W. G. E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 403-406). — La teneur en Zn de la peau et des ongles est abaissée de moitié. La teneur en Zn des aliments naturels est grossièrement parallèle à leur teneur en vitamine B₁, de sorte que la carence relative en Zn jouerait peut-être un rôle dans le béri béri. F. KAYSER.

Composition chimique des zones transverses produites dans les métaphyses des os en croissance par l'ingestion de P; ADAMS C. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 351). — Les zones décelables par l'examen de l'os aux rayons X présentent une composition chimique identique aux autres parties osseuses. La diminution de la transparence aux rayons X des métaphyses doit être plutôt envisagée comme un arrêt de la croissance de l'os, à la suite de l'ingestion de P élémentaire. P. MEUNIER.

Mise en réserve de fluor par le squelette de Rats nourris de poudres d'os de diverses teneurs en fluor; EVANS R. et PHILLIPS P. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 188). — Les os de Veau sont très pauvres en F et produisent chez le Rat qui les absorbe des fémurs très pauvres en F. Au contraire, les poudres d'os commerciaux riches en F abandonnent une partie de ce métalloïde dans le fémur du Rat. P. MEUNIER.

Origine et précipitation du Ca dans la glande salivaire; KESTYŪS L. et MARTIN J. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **241**, 241). — Même concentration en Ca que dans le sang. Le dépôt de Ca ne semble pas dû à une sécrétion glandulaire, mais à une simple précipitation. P. MEUNIER.

Métabolisme de N, Ca, Mg et P chez le Rat thymectomisé; SANDBERG M., PERLA D. et HOLLY O. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 44). — Seul le métabolisme de N est modifié par l'ablation du thymus : augmentation importante de son excrétion urinaire (N uréique). P. MEUNIER.

Effet de l'hormone parathyroïdienne sur la diffusion de Ca, Mg et P dans le péritoine; CANTAROW A., HAURY V. et WHITBECK C. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 15 et 18). — L'analyse du sang et du liquide intrapéritonéal avant et après injection de 500 unités d'hormone parathyroïdienne chez le Chien adulte montre peu de changements dans le taux de Mg sanguin, une diminution simultanée dans les taux de P sanguin et du liquide péritonéal, une diffusion très nette du Ca du sang vers ce dernier liquide. P. MEUNIER.

Diffusion du calcium, du magnésium et du phosphore dans le péritoine. L'effet des sels de calcium et de l'hormone de la parathyroïde donnés en injection intraveineuse; CANTAROW A. et HAURY V. G. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **126**, 66-74). — L'équilibre entre Ca et P du plasma et Ca et P du liquide introduit dans la cavité péritonéale de Chiens non anesthésiés est atteint en 4-5 heures et pour Ca reste

constant pendant 20 heures environ. Quand on produit un hypercalcémie par l'injection intraveineuse continue d'un sel de Ca diffusible, la proportion de Ca diffusible dans le sérum déterminée par ultrafiltration diminue et tend à reprendre sa valeur normale lorsque la calcémie diminue. La teneur en Ca de l'ultrafiltrat augmente d'une façon continue pendant la période d'hypercalcémie. L'augmentation de la fraction diffusible du Ca du sérum est suivie, au bout de 30 à 45 minutes, par une augmentation progressive de la concentration du Ca dans le liquide péritonéal, ces 2 valeurs devenant pratiquement identiques au bout de 1 à 2 heures. Pendant la période où la calcémie diminue, la concentration de Ca dans le liquide péritonéal diminue plus lentement que celle du Ca ultrafiltrable. Après l'administration de l'hormone de la parathyroïde, le rapport du Ca du liquide péritonéal à celui du Ca du sérum reste approximativement constant pendant 5 heures. Puis, lorsque la calcémie diminue, ce rapport augmente atteignant un maximum à la fin de l'expérience (7-8 h.). Dans certaines conditions, l'administration d'hormone de la parathyroïde peut produire une hypocalcémie. Même dans ce cas, on peut observer une augmentation de la teneur en Ca du liquide péritonéal. Ces résultats semblent indiquer que l'effet fondamental de l'hormone sur le Ca du sérum est d'augmenter sa diffusion du sang dans le liquide interstitiel.

M. MARQUIS.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Changements du sucre sanguin chez les Rats hypophysectomisés au cours de l'adaptation à divers stimuli; SELYC H. et FOGLIA V. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 222). — Le froid ou l'exercice musculaire excessif déterminent chez les Rats opérés une hypoglycémie marquée, mais, après quelques jours d'adaptation, cette hypoglycémie ne se produit plus après les mêmes stimuli; parfois même on observe une hyperglycémie.

P. MEUNIER.

Le pouvoir de combinaison bisulfite du sang des Rats normaux et privés de surrénales, en relation avec le métabolisme du glycogène; FITZGERALD O. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **241**, 741). — La teneur en glycogène du foie et le pouvoir de combinaison bisulfite du sang varient dans le même sens, chez les Rats normaux et surrénalectomisés. En revanche, il n'y a pas de parallélisme entre la teneur en acide pyruvique ou en cétones du sang et le pouvoir de combinaison avec le bisulfite.

P. MEUNIER.

Acide succinique et glucose dans l'acétonurie due à la pituitaire; TERRELL A. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 300). — L'ingestion d'extraits de pituitaire détermine chez le Rat une acétonurie qui peut être diminuée par l'absorption d'acide succinique et surtout de glucose.

P. MEUNIER.

Sur le dépôt du galactogène dans l'organisme des animaux à sang chaud; VON MAY F. et WEINBRENNER H. (*Z. Biol.*, 1938, **99**, 199). — On a injecté 15 g. de galactogène dans les veines de 3 Lapins et on a dosé le galactogène dans les organes de chacun de ces animaux après 2, 8 et 22 jours. Ce corps n'est pas éliminé par le rein, ni par l'intestin, mais sa teneur augmente dans le foie, diminue dans le sang et le muscle, et reste constant dans la peau. L'existence d'un galactogène, traversant sans décomposition les parois des organes, est démontrée. Il pourrait en être de même du glycogène.

P. MEUNIER.

Sur le métabolisme des glucides dans la purée de foie; HAHN A., GERSTENBERGER H. et ISENSEE I. (*Z. Biol.*, 1939, **99**, 414). — Très peu d'acide lactique apparaît au cours de la dégradation du glycogène par

la purée de foie. Cela semble dû à ce qu'il ne se forme pas normalement dans le foie d'acide phospho-glycérique ni d'acide pyruvique, car si l'on ajoute ces corps à la purée hépatique, il se forme la même proportion d'acide lactique que dans le muscle.

P. MEUNIER.

Substances réductrices de l'urine normale. I. Effets des injections d'insuline; CRADDOCK F. et WILSON J. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 119). — L'insuline semble diminuer le débit horaire des sucres réducteurs de l'urine suivant un mécanisme différent de celui par lequel elle agit sur le sucre sanguin.

P. MEUNIER.

La glycosurie et l'hypoglycémie dues au phlorizoside ne sont pas modifiées par de fortes ingestions de sels de K et Na; ZIEGLER M. et Mc QUARRIE I. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 142). — Ce résultat obtenu chez le Chien distingue l'empoisonnement par le phlorizoside du diabète sucré.

P. MEUNIER.

Formation d'acide lactique par les muscles de Cobayes scorbutiques; RAHN O. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 334). — Des tranches de muscles de Cobayes scorbutiques suspendues dans une solution de glucose tamponnée par $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$ produisent environ la moitié de l'acide lactique formé dans les mêmes conditions par des muscles d'animaux sains.

P. MEUNIER.

Utilisation de l'acide β -hydroxybutyrique par les Rats nourris et en état de jeûne; NELSON N., GRAYMANN I. et MIRSKY A. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 51). — L'utilisation de ce corps est équivalente dans les 2 cas, si les Rats jeûneurs reçoivent du glucose; la cétogenèse de ces derniers est de même inhibée par le glucose.

P. MEUNIER.

L'effet de l'instillation duodénale d'acide chlorhydrique sur la glycémie des chiens à jeun; LOEW E. R., GRAY J. S. et IVY A. C. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **126**, 270-276). — L'introduction de ClH dilué dans le duodénum de Chiens non-anesthésiés, de Chiens nembutalisés et de Chiens nembutalisés dont les surrénales ont été inactivées n'abaisse pas la glycémie à l'état de jeûne.

M. MARQUIS.

Formation de glycogène à partir des dérivés aminés et alcoylés des acides gras; CORLEY R. C. et LYONS M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Variations des glucides dans le muscle en travail; FLOCK E. V. et BOLLMAN J. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXX-XXXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Seuil rénal du glucose dans la grossesse; GIBSON R. B., FINDLAYSON J. et PAUL W. D. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXIII-XXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Utilisation du maltose dans le diabète sucré; KOEHLER A. E., WINDSOR E. et HILL E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Production endogène d'acide citrique; MEYER C. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXIX-LXX). —

Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Rôle des cations dans l'oxydation des glucides; SHEPPARD F. et EVERETT M. R. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCI-XCII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Action de l'insuline sur la formation d'urée et la synthèse des glucides par les coupes de foie de l'animal normal et diabétique; STADIE W. C., LUKENS F. D. W. et ZAPP J. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCVIII-XCIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Glycémie et indice chromique résiduel chez le vieillard; LESPAGNOL, BRETON et DUHEM (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 969). — **Etude sur le cholestérol, la calcémie, l'azotémie et la tension artérielle chez le vieillard;** Id. (*Ibid.*, p. 971). — La glycémie est le plus souvent normale et l'hypoglycémie rare, mais dans 39 0/0 des cas l'indice chromique résiduel est élevé. On note une hypercholestérolémie dans 68 0/0 des cas et de l'hypocholestérolémie dans 10 0/0, pour les azotémies normales. La calcémie est presque toujours normale. Il ne semble pas y avoir de relation entre le cholestérol sérique, l'azotémie, la calcémie et la tension artérielle. P. PRÉCEPTIS.

Sur les variations individuelles de la glycémie à jeun; WAREMBOURG H. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 64). — Chez les sujets à système glyco-régulateur sain les variations maxima de la glycémie à jeun n'excèdent pas 0,25 g. (moyenne : 0,10); chez les sujets à système imparfait, ces variations peuvent dépasser 1 g. (moyenne : 0,30). P. PRÉCEPTIS.

Oscillations rythmiques du métabolisme hydrocarboné chez le Crapaud; MAZZOCCO P. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1256).

Influence de la thyroxine sur la valeur de l'indosé plasmatique chez le Chien; BIZARD G., WAREMBOURG H. et LAINE E. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 65). — Dans 6 cas sur 7, on observe une baisse progressive de l'indice chromique résiduel, maxima à la 6^e heure. La courbe de glycémie suit une marche en sens inverse. P. PRÉCEPTIS.

Système réticulo-endothélial et glycorégulation; SARIC R. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 68). — L'administration intrapéritonéale répétée de bleu-trypan augmente, chez le Lapin, la tolérance aux glucides. Mais on n'affirme pas un rapport entre cette modification de la glycorégulation et le blocage présumé du système réticulo-endothélial. P. PRÉCEPTIS.

Quelques propriétés des substances réductrices dans certaines fractions des urines normales. III. Quelques observations sur la nature des substances réductrices non fermentescibles de l'urine correspondant au jeûne; NICHOLSON T. F. et ARCHIBALD R. M. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 516-522). — Par défécations successives au sous-acétate de Pb, à SO₂Hg et poudre de Cu, on obtient des fractions d'urines privées d'azote, riches en glucides. L'action de Br et de IONa sur ces glucides a été observée et permet d'indiquer qu'ils contiennent 75 0/0 d'aldoses et une petite quantité de cétopentoses. F. KAYSER.

Etudes sur le métabolisme de l'acide pyruvique dans des états normaux et dans des états de carence en vitamine B₁. II. Taux de l'acide pyruvique dans le sang du Rat, du Pigeon, du Lapin et de l'Homme. III. Relations entre le taux du pyruvate dans le sang et les modifications du rythme cardiaque; LU G. D. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 774-786). — II. Teneurs en acide pyruvique des sangs de divers animaux normaux et carencés: Pigeon 0,9 cg. par litre (carencé 5,4); Rat 4,1 (carencé 3,2); Lapin 1,0; Homme 0,5 (carencé 2,7). III. La bradycardie du Rat est parallèle à la teneur du sang en acide pyruvique, mais une injection de cet acide ne modifie pas le rythme cardiaque. L'exercice musculaire, même modéré, augmente la teneur du sang en acide pyruvique.

F. KAYSER.

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Métabolisme des acides gras; CARTER H. E., OSMAN E., LEVINE H. et GAMM S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Vitesses relatives de la formation des léctithides et de la céphaline dans l'organisme; CHARGAFF E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XIV-XV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Un procédé simple pour l'étude de l'absorption des graisses; DENEL H. J., HALLMAN L. F. et QUON S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XIX-XX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches chimiques et histologiques sur la surcharge lipidique du foie dans la thérapie par la thiamine B₁; ENGEL R. W. et PHILLIPS P. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de l'hépatectomie partielle sur les lipides hépatiques; LUDEWIG S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de plusieurs vitamines B et de la choline sur les lipides du foie et de l'organisme; MC HENRY E. W. et GAVIN G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Cholestérol du sang chez le Lapin au cours de l'infection expérimentale par le virus de l'herpès avec traitement par la vitamine B₁ et le sulfanilamide; MEMBER S. et BRUGER M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXIX). — Résumé d'une communication faite au 31^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de l'insuline sur les lipides et la cholinestérase du sérum chez des sujets schizophréniques; RANDALL L. O. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Vitesse du catabolisme des lécithides et des céphalines; SINCLAIR R. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCII-XCIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Métabolisme des stérols chez le Rat blanc; TREADWELL C. R. et ECKSTEIN H. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CV-CVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Excrétion des graisses et répartition fécale des lipides chez l'enfant sain; WILLIAMS H. H., SHEPHERD S. M. et ENDICOTT E. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CXI-CXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Libération des lipides de certaines cénapses lipoprotéidiques du sérum sanguin par divers savons; MACHEBOEUF M. A. et TAYEAU F. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1181). — Méthode permettant de délipider, sans les dénaturer, les globulines du sérum sanguin. Application à l'étude du rôle des lipides dans le fractionnement des globulines en euglobulines et pseudo-globulines; *Id.* (*Ibid.*, p. 1184).

La castration des Chiens et le taux du cholestérol dans le sang après irradiation de la peau par les rayons infra-rouges; MALCZYNSKI S. et LANKOSZ J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1217). — La cholestérolémie après l'irradiation par les rayons infra-rouges et l'extirpation des capsules surrénales; *Id.*, (*Ibid.*, p. 1219). — Le taux du cholestérol dans le sang après irradiation par les rayons infra-rouges après une inanition totale prolongée; *Id.* (*Ibid.*, p. 1221).

Expériences au sujet de l'épreuve de suralimentation graisseuse chez le diabétique; HATAKEYAMA T., TAKAHASHI T., TUTUMI Y., et YAMAZAKI K. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 392-402). — Après ingestion de 1 g. de beurre par kg. de poids corporel, les sujets normaux présentent un maximum de lipémie après 3 heures et un retour vers la normale après 6 heures. Chez le sujet diabétique la lipémie atteint des valeurs plus considérables et dure plus longtemps; la surcharge alimentaire graisseuse amène dans certaines conditions une augmentation de la glycémie. — **Sur les modifications de la lipémie dans le diabète sucré;** (*Ibid.*, p. 403-413). — Chez le diabétique tous les constituants lipidiques du plasma sanguin sont augmentés, mais surtout les glycérides neutres (de 61,5 0/0). Il n'y a pas de rapport entre l'augmentation de la lipémie et la valeur de la glycémie. P. REISS.

Relations entre les lipides dans le sang des Lapins normaux; BOYD E. M. (*Canad. J. Research.*, 1938, **16**, 31-37). — La teneur moyenne en lipides dans le sang des Lapins normaux est indépendante du sexe, du poids, de la teneur en Hb et de la saison.

(Anglais.)

J. E. COURTOIS

L'oxydation des acides gras dans le foie; LELLOIR L. F. et MUNOZ J. M. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 734-746). — Les acides gras sont distillés et titrés par chromométrie. Les vitesses relatives de disparition des différents acides au contact des coupes de foie sont : acide formique 1,5, acide acétique 5, acide propionique 2, acide butyrique 9, acide valérique 2, acide caproïque 6, acide heptanoïque 7, acide caprylique 6. Les acides

glycolique et oxalique ne sont pas des intermédiaires dans l'oxydation de l'acide acétique. Les acides normaux en C₄, C₆, C₇ semblent présenter une β oxydation normale. L'acide caprylique s'oxyde en donnant des acides cétoniques et de l'acide acétique. L'acide butyrique s'oxyde même dans des bouillies de foie exemptes de cellules, mais la préparation est rapidement inactivée. Les diacides en C₄ semblent activer cette bouillie de foie. F. KAYSER.

Empêchement, grâce à l'alimentation, de la formation de foies gras. Choline et corps voisins; PLATT A. P. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 505-511). — Parmi les corps essayés (bétaine, colamine, créatine, éther méthyle de la choline et chlorure du tétra- β -hydroxyéthylammonium), seule la bétaine possède une activité lipotropique (environ 1/3 de celle de la choline). F. KAYSER.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Constance des débits uréiques chez le Chien après anesthésie chirurgicale au cyclopropane, à l'éther et au chloroforme; ORTH O. et STUTZMAN J. (*Proc. Soc. Biol. Med.*, 1938, **39**, 403). — Le débit uréique mesuré par le volume de N₂ dégagé par action de l'hypobromite sur l'urine émise, rapporté au m² de surface corporelle et en une minute, ne varie pas chez le Chien après les anesthésies aux 3 agents indiqués. P. MEUNIER.

Echec de l'acide ascorbique sur l'albuminurie et l'hématurie au cours de la néphrite; MILLER M., JOHNSTON S. et HAYMAN J. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 428). — Chez 5 malades atteints de néphrite hématurique, les épreuves de saturation par l'acide ascorbique n'ont apporté aucune amélioration. P. MEUNIER.

Rétention de l'azote d'acides aminés administrés séparément ou mélangés à des chiens recevant des régimes pauvres en protides; NIELSEN E. K., GERBER L. P. et CORLEY R. C. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **126**, 215-222). — Si, à des Chiens recevant un régime pauvre en protides, on donne différents acides aminés, on voit que pour la plupart des composés, la plus grande partie de N est rapidement rejetée. Dans le cas de la cystine, de l'histidine et de la lysine on observe une rétention sélective de N₂. Si au lieu de donner à ces Chiens des acides aminés séparés, on leur donne des mélanges d'histidine, isoleucine, leucine, lysine, phénylalanine, tryptophane et valine avec de la cystine ou de la méthionine, en quantités telles que ces mélanges fournissent une quantité de N égale à moins de la moitié de N urinaire, on voit que N est complètement retenu ou a permis l'économie de quantités équivalentes de N des tissus. M. MARQUIS.

Recherches sur la cystinurie; influence de la diurèse sur l'excrétion de la cystine chez le cystinurique; ANDREWS J. C. et ANDREWS K. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, III-IV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches chimiques dans les maladies mentales. Etat des protéides sériques; KONDRITZER A. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LV-LVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Hormones et métabolisme de la créatine-créatinine. II. Progéstine et antuitrine T; KOVEN A. L. et BEARD H. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LVI-LVII). — Résumé d'une communication faite au

33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Taux en créatine, phosphore et potassium du muscle cardiaque et du muscle volontaire de l'Homme normal; MANGUN G. et MYERS V. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXIII-LXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Nouvelles recherches sur le métabolisme de l'ammoniac; RITTENBERG D., KESTON A. S. et GRAFF S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXIII-LXXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Caractère non héréditaire des fortes excréctions d'acide urique chez le Chien; TRIMBLE H. C. et KEELER C. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Faculté d'un mélange d'homocystine et de choline de permettre la croissance du Rat blanc soumis à un régime exempt de méthionine; DU VIGNEAUD V., CHANDLER J. P., MOYER A. W. et KEPPEL D. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur les protides sériques; NICO R. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas*, La Plata, 1938, **13**, 135-139). — Après une étude comparative de la valeur des principales méthodes de détermination de la concentration du sérum sanguin en protides, on étudie les variations de cette concentration et de l'azote non protidique du sérum, chez les animaux intoxiqués par CO ou l'acétate de Pb, ou soumis à l'action de doses fortes et prolongées de dinitrophénol. G. LAPLACE.

Hormones sexuelles et glutathion tissulaire; folliculine et glutathion utérin; BINET L., CAUCHOIX J. et LIVIERATOS S. S. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 532). — Pas de variation significative du glutathion chez des Rats castrés, soumis ou non à des injections d'hormone mâle. Il en est de même chez des Cobayes femelles recevant de fortes doses de benzoate de dihydro-folliculine, sauf, cependant, pour le tissu utérin où on observe une élévation nette du taux de glutathion. P. PRÉCEPTIS.

Aminoacidémie et polyprotidémie après ligature des uretères chez le Chien; POLONOVSKI M., DESGREZ P. et ISSARTEL R. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1096). — La ligature des uretères, qui provoque une élévation de N uréique et de N total non protidique, n'est suivie que d'un faible accroissement de l'acidoacidémie et d'une variation insignifiante de la polyprotidémie. P. PRÉCEPTIS.

Les protéides sériques chez un Crabe euryhalin, Eriocheir sinensis. Teneur et variations; DRILHON A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 52). — En passant de l'eau douce à l'eau de mer (8 jours), le taux des protéides diminue de 56,3 à 35,8 g. p. 1000 (— 370/0); la diminution est plus importante chez *Telphusa*: — 81 0/0. Les modifications de la teneur en protéides des hémolymphe de Crustacés en fonction de la saturation du milieu extérieur ont donc une signification biologique, qui est fonction de l'espèce envisagée et est indépendante des variations individuelles. On pré-

fère, pour cette étude, une technique chimique à une méthode réfractométrique. P. PRÉCEPTIS.

L'ammoniaque du sang; CONWAY E. J. et COOKE R. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 457-478). — La technique est celle de l'auteur (*Ibid.*, 1935, **29**, 2755), légèrement améliorée. Sitôt après la prise du sang veineux, NH₃ augmente dans le sang (environ 0,4 mg. 0/00): c'est l'augmentation α ; elle est concomitante du départ de CO₂ et ne dépend pas des modifications du pH. NH₃ provient de l'adénosine ou de l'acide adénylique. Dans le sang conservé de façon stérile, NH₃ continue à augmenter (effet β) aux dépens de l'acide adénosine-triphosphorique pendant 3 à 5 heures, chez le Lapin (NH₃ formé = 20 mg. par litre) pendant 24 heures, chez l'Homme (NH₃ formé = 13 mg.). Le fluorure et l'acide monoiodacétique inhibent l'effet β . Dans le plasma seul, et sans doute dans les hématies seules, il n'y a pas formation de NH₃ à partir de l'acide adénosine-triphosphorique présent ou surajouté; il y a cependant formation de NH₃: c'est l'effet γ (15 mg. chez le Lapin, 40 mg. chez l'Homme) au dépens de l'acide adénylique de levure ou de nucléotide désoxyribosidique. Sur 51 substances physiologiques contenant des groupements NH₂, seules fournissent NH₃ après leur addition au sang: l'adénosine, les acides adénylique du muscle et de levure, l'acide adénosine-triphosphorique et l'acide nucléique de levure. Le sang des Oiseaux peut former NH₃ à partir de l'adénine, de la guanine, de la guanosine, de la cytosine, de la cytidine. La méthode de Parnas et Lutwak-Mann de dosage de l'acide adénosine-triphosphorique dans le sang a été rendue d'application beaucoup plus rapide. F. KAYSER.

L'ammonémie du Chien après ingestion d'ammoniaque ou de sels d'ammonium; KOPROVSKI H. et UNINSKI H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 742-753). — L'administration de 0,5 g. de ClNH₄ par kg. produit une ammonémie (méthode de Conway) dont le maximum, 0,01 g. par litre, est atteint en 15 minutes, et qui disparaît en 1 h. 1/2. La teneur du sang en urée augmente aussi (0,02 à 0,36 g.) mais après un temps de latence d'une heure environ. L'ingestion de 4 cm³ de NH₄OH à 10 0/0 dans 40 cm³ d'eau provoque une ammonémie qui atteint 0,03 g. en 15 minutes et retombe aux environs de 0 en 30 minutes. F. KAYSER.

Comparaison entre les catabolismes du glycolle et de l'alanine; REID C. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 723-725). — L'alanine (mais non le glycolle), prise par voie digestive, produit une accumulation de glycogène dans le foie de Rats à jeun. L'absorption d'alanine par le Chien à jeun produit une moins grande augmentation du catabolisme des protéides que ne le fait l'absorption de glycolle. F. KAYSER.

PIGMENTS.

La concentration en hémoglobine des globules rouges des Lapins nouveau-nés; DRASTICH L. et SANTAVY (*Pflüger's Arch.* 1939, **241**, 565). — Cette concentration est plus faible que chez les Lapins adultes. On pense à la possibilité d'une maturation des globules rouges chez ces derniers. P. MEUNIER.

Rôle des groupements aminoacides aromatiques en tant que perturbateurs du métabolisme des pigments; BROWNLEE G. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 697-708). — Ingrés quotidiennement à une dose égale au 1/4 de la dose mortelle, les médicaments suivants ont provoqué chez le Rat normal une porphyrinurie (coproporphyrine III) d'autant plus intense que le produit est plus toxique: phénacétine, phénazone, amidopyrine, aspirine, acétanilide, p-aminophénol. Il y a eu, en même temps, anémie, destruction globulaire,

hypertrophie de la rate avec dépôt de pigments ferrugineux. Tous ces médicaments introduisent dans l'organisme un système d'oxydation nouveau à base de *p*-aminophénol ou de quinone. Ces oxydants transforment Hb en MetHb et on suppose que la destruction de MetHb dans l'organisme conduirait non à la bilirubine mais à la coproporphyrine.

F. KAYSER.

RATIONS-VITAMINES

Effet de la méthionine sur le métabolisme de la caséine; KIK M. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 304). — La méthionine a plus d'effet que la cystine sur la croissance du Rat lorsque le seul aliment protéique est la caséine.

P. MEUNIER.

Action de la dibenzoylcystine sur la croissance du jeune Rat blanc; JEN P. et LEWIS H. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 301). — Aucune action positive n'a pu être décelée.

P. MEUNIER.

Influence des points de fusion des graisses sur leur utilisation par les Herbivores; PAUL H. et MC CAY C. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXVII-LXXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Rapports entre les protéides du régime et la formation d'hémoglobine chez le Rat; ORTEN J. M. et ORTEN A. U. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Comparaison de plusieurs sels de calcium dans leur influence sur l'utilisation du lactose; MITCHELL H. S., COOK G. M. et O'BRIEN K. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXI-LXXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Anémie due à une carence en vitamines chez le Poulet; HOGAN A. G. et PARROTT E. M. (*J. biol. Chem.* 1939, **128**, n° 3, XLVI-XLVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Rapports entre la croissance, les protéides du régime et les lipides du foie chez le jeune Rat; GRIFFITH W. H. (*J. biol. Chem.*, 1938, **128**, n° 3, XXXVI-XXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Le facteur du suc d'herbe; KOHLER G. O., RANDLE S. B. et WAGNER J. R. (*J. biol. Chem.*, 1938, **128**, n° 3, LV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Rôle du fer, du cuivre et du cobalt dans la production d'hémoglobine chez le Chien soumis au régime lacté; FROST R. V. et ELVELYEM C. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXI-XXXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la composition du régime sur les besoins du Chien en thiamine; ARNOLD A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, IV-V). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la

Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur l'équilibre alimentaire. Influence de l'addition d'un mélange salin équilibré à des régimes exclusivement glucidiques; RANDOIN L. et MILHAUD F. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1026). — L'addition de 2 g. du mélange salin équilibré d'Osborne et Mendel à des régimes composés de 18 g. de sucre pur et d'éléments encombrants (agar-agar, papier-filtre), améliore le régime si l'on a du glucose, du saccharose ou du galactose, mais n'a qu'une faible influence avec le lévulose. La survie du Pigeon est diminuée dans le cas du lactose qui, sans sels, permettait la survie la plus longue. On observe dans tous les cas des symptômes nerveux, que l'on ne note jamais avec les régimes exclusivement glucidiques, et qui constituent la polynévrite classique par avitaminose B.

P. PRÉCEPTIS.

Sur la présence d'un facteur de croissance (aneurine) dans l'infusion de thé constaté par le test de Schopfer-Jung; VILLELA G. G. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 997). — L'infusion à 5 0/0 dans de l'eau bouillante ajoutée à petites doses (0,05 à 1 cm³) au milieu synthétique inactif permet le développement de *Phycomyces*.

P. PRÉCEPTIS.

Facteurs de croissance du Rat contenus dans la peau et les écailles de certains Poissons; RANDOIN L., FONTAINE M., BUSNEL R. G. et RAFFY A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 473). — La peau de l'Anguille, surtout dans la partie dorsale mélanisée, contient une flavine douée d'action vitaminique B₂. Il en est de même avec les écailles de *Cyprinus carpio* L., dont les portions noires, contenant une substance à fluorescence bleue voisine des flavines, sont également actives, tandis que les écailles blanches ne peuvent assurer la croissance du Rat.

P. PRÉCEPTIS.

La grandeur des besoins en vitamines des animaux en fonction de leur taille; MEUNIER P. et RAOUL Y. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1078). — En comparant les résultats obtenus par divers auteurs à l'aide de vitamines pures sur différents animaux, on établit que la dose journalière de vitamine *v* qui produit des effets analogues sur les animaux comparés peut s'exprimer en fonction de leur poids *M* par : $v = KM^{\alpha}$, où *K* est une constante pour chaque vitamine et α est très voisin de 2/3 (de 0,64 à 0,72). Pour la même vitamine, on peut déduire les besoins de l'Homme, par exemple, à partir de ceux du Rat, du même groupe zoologique.

P. PRÉCEPTIS.

Influence de la phytine et des glycérides sur la production du rachitisme par les céréales; PALMER N. et MOTTRAM J. C. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 512-515). — La tendance qu'ont les Céréales à provoquer le rachitisme est due à leur faible teneur en Ca; l'addition de lactate de Ca en quantité telle que le rapport Ca/P soit amené à 2 annule cette tendance. La phytine réduit la tendance au rachitisme tandis que, contrairement à ce qu'a trouvé McDougall (*Ibid.*, 1938, **32**, 194), les huiles végétales dépourvues de vitamine D sont sans action.

F. KAYSER.

Extension et importance de l'hypovitaminose A; PETT L. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXVIII-LXXIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la vitamine A et du carotène sur le goitre dû à une carence en iode; HARRIS P. L. et REMINGTON R. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3,

XI-XLI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Importance de la riboflavine et de l'acide ascorbique dans l'utilisation de la vitamine A; KIMBLE M. S. et GORDON E. S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LII-LIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; 1939).

Détermination du taux en vitamine A des tissus à faible teneur en graisses au moyen de la réaction de Carr et Price; détermination sur le même échantillon de la teneur en graisses; PUGSLEY L. I. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'étiologie de la pellagre: RONCATO A. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 59-88). — Revue.

Effet des vitamines B₁ et B₂ (complexe) sur la perte de poids des Rats soumis à l'hyperthyroïdisme; DRILL V. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 313). — La chute de poids des Rats ingérant des glandes thyroïdes est très ralentie par l'extrait de levure associé à la vitamine B₁ pure. P. MEUNIER.

Dosage de l'aneurine dans le lait et la poudre de lait; WIEGAND J. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1939, **23**, 312-331). — La méthode décrite (*ibid.*, **23**, 281-311) a été appliquée à de très nombreux échantillons. L'auteur a trouvé 160 à 250 γ de B₁ par litre de lait; la pasteurisation n'a pas d'effet; la cuisson de 60 m. détruit moins de 50 0/0 de B₁. P. MEUNIER.

Dosage de l'aneurine dans les céréales et les Pommes de terre; WIEGAND J. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1938, **23**, 331-358). — L'auteur, par la méthode décrite (*ibid.*, 1938, **23**, 281) a trouvé de 3,2 à 5,5 γ de B₁ par g. de Blé de différentes origines, et 1,4 à 2,6 γ par g. de pain complet. Les Pommes de terre abandonnent à leur eau de cuisson parfois plus de 50 0/0 de leur vitamine B₁, soit 50 à 100 γ pour 100 g. P. MEUNIER.

La lactoflavine possède-t-elle l'activité vitaminique B₆? ANHAGEN E. et WENDT G. (*Pflügers Arch.*, 1938, **241**, 220). — Contrairement aux résultats de Karrer, Laszt et Verzár (*ibid.*, 1937, **239**, 644), la lactoflavine s'est montrée inactive dans l'avitaminose B₆ chez le Rat (240 γ par jour). P. MEUNIER.

Recherches sur les teneurs destissus animaux en aneurine et en cocarboxylase, dosées par la méthode au thiochrome; WESTERBRINK H. G. K. et GOUDSMIT G. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 307-320). — Les tissus du Rat contiennent des quantités d'aneurine libre très minimes par rapport aux quantités de cocarboxylase (pyrophosphate d'aneurine ou vitamine B₁) présentes. Après trois semaines de régime carencé en vitamine B₁, le foie ne contient que des traces de cocarboxylase, mais il en est riche quelques minutes après l'injection d'aneurine. De même le rein, lequel accumule alors par ailleurs de l'aneurine libre. Il est certain que celle-ci ne se répartit pas uniformément dans tous les tissus quand on l'injecte, mais que le foie et le rein en fixent la plus grande partie. J. ROCHE.

Sur les modifications du pelage chez le Rat carencé en certains constituants du complexe vitaminique; LUNDE B. G. et KRINGSTAD H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 201-216). — Le développement nor-

mal du pelage du Rat exige une vitamine non décrite antérieurement et appartenant au groupe B. En l'absence de cette vitamine, les poils du Rat noir deviennent gris et ils reprennent leur couleur naturelle quand on leur administre des aliments contenant le produit dont les effets de carence sont étudiés. La nouvelle vitamine est plus thermolabile que l'amide nicotinique et que les vitamines B₂ et B₆. J. ROCHE.

Les vitamines B hydrosolubles. XIII. Le dinucléotide de l'alloxazine et de l'adénine, l'acide adénylique, l'acide nicotinique et l'acide pimélique dans l'alimentation du Rat; EL-SADR M. M., MACRAE T. F. et WORK C. E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 601-610). — Le dinucléotide de l'alloxazine et de l'adénine peut remplacer quantitativement la riboflavine dans l'alimentation du Rat. Une combinaison d'acide adénylique et d'amide nicotinique n'a pas d'activité sur la croissance du Rat carencé en facteur « éluable » de la levure (vitamine B₆) ou en facteur « filtrable ». Dans ce dernier cas, l'administration de la combinaison n'a pas modifié le développement de la dermatite. L'acide pimélique n'a pas pu remplacer le facteur « filtrable » de la levure dans l'alimentation du Rat. XIV. **Note sur le facteur « éluable » de la levure appartenant au complexe vitaminique B₂;** *Id.* (*ibid.*, 1939, **33**, 611-612). La vitamine B₆ de Gyorgy, le facteur I de Lepkowsky et le facteur éluable des auteurs peuvent être considérés comme identiques. F. KAYSER.

Stabilité du complexe vitaminique B vis-à-vis de l'anhydride sulfureux et à l'autoclave; SMITH H. A. et DIMICK M. K. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCIII-XCIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Production de l'acrodynie chez le Rat soumis à des régimes carencés en vitamine B₆; DANN W. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XVIII-XIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Excrétion urinaire de la thiamine; MELNICK D. et FIELD H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXVIII-LXXIX). — Résumé d'une communication faite au Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Excrétion urinaire de la vitamine C; LONGE-NECKER H. E., MUSULIN R. R. et KING C. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **228**, n° 3, LX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Rapports de la vitamine C avec le métabolisme des précurseurs du pigment mélanique, de la tyrosine et de la dihydroxyphénylalanine; SEALOCK R. R., ZIEGLER B. et DRIVER R. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Observations sur les relations entre la grossesse, les hormones sexuelles et la teneur en vitamine C des tissus de Cobaye; GHOSH B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 449-454). — Contrairement à Bourne (*Nature*, 1935, **135**, 148) l'auteur n'a observé aucun retard dans l'apparition des symptômes de l'avitaminose C chez le Cobaye carencé (femelles pleines ou recevant des injections d'hormones lutéinisante) (antuitrine S). Ni cette hormone, ni l'oestrone ne modi-

fient le taux d'acide ascorbique des différents tissus des Cobayes. vierges.

M. GRANDPERRIN.

Effet de l'hyperthyroïdisme sur le métabolisme de la vitamine C; RAY S. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 237-239). — La quantité de vitamine C requise pour une protection complète des Cobayes est plus grande dans le cas des animaux nourris avec de la thyroïde desséchée. Chez le Rat, l'alimentation à la thyroïde n'a pas d'effet sur la teneur du foie et des surrénales en acide ascorbique, alors que la teneur des reins est considérablement diminuée, et ceci d'une façon grossièrement proportionnelle à la quantité de thyroïde ingérée. La thyroïde stimulerait-elle électivement le métabolisme des cellules rénales ?

M. GRANDPERRIN.

Vitamine C et toxines. I. Effet de la vitamine C et d'autres substances réductrices sur les toxines diphtérique et tétanique in vitro; GHOSH B. et GUHA B. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 438-442). — Une dose minima mortelle de ces toxines est inactivée par 2 mg. d'acide ascorbique, ainsi que par le glutathion, la cystéine et l'hydroquinone. Cette inactivation n'est pas due qu'à l'abaissement du pH mais à une action spécifique de la vitamine, comme le montrent les expériences réalisées à pH 5,4 pour la toxine diphtérique sur le Cobaye. Toutefois, à pH 6,8 l'acide ascorbique n'a plus d'action inactivante. — **II. Effets de l'administration de vitamines C aux Cobayes injectés avec les toxines diphtérique et tétanique;** (*Ibid.*, p. 443-448). — L'injection d'acide ascorbique immédiatement avant ou après l'injection de toxine paraît avoir une certaine action protectrice sur le Cobaye, mais cette action est nulle, même à doses massives, si les injections sont espacées ne serait-ce que de 30 minutes. L'administration préventive de vitamine C par voie orale ou parentérale ne confère aucune protection. De même aucune immunité ne résulte de l'injection du mélange toxine-vitamine.

M. GRANDPERRIN.

Etudes sur la vitamine C. V. La teneur en vitamine C de quelques céréales et légumineuses germées; RUDRA M. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 191-193). — Dosage selon la méthode de Tillmans modifiée (réduction de l'acide déhydroascorbique de l'extrait trichloracétique par SH_2). Après 5 jours de germination, 100 g. de graines contiennent : *Hordeum vulgare* (orge) : 31,1 mg. d'acide ascorbique ; *Triticum vulgare* (blé) : 34,5 ; *Cicer arietinum* (pois chiche) : 68,5 ; *Phaseolus mungo* (haricot « mung ») : 231,0.

M. GRANDPERRIN.

Consommation en vitamine C au cours de la fièvre artificielle; ZOOK J. et SHARPLESS G. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 233). — L'étude chez l'Homme et le Cobaye de l'élimination urinaire de l'acide ascorbique et de la vitamine C du sang montre que celle-ci est éliminée bien plus vite au cours de la fièvre qu'à la température normale de l'animal.

P. MEUNIER.

L'action du système nerveux végétatif sur la teneur en vitamine C du plasma; v. LUDANY G. (*Pflüger's Arch.*, 1938, **241**, 263). — L'augmentation de cette teneur atteint en moyenne 50 0/0 (en 60 minutes) sous l'influence de l'asphyxie, de l'adrénaline, ou encore de l'excitation directe du splanchnique (méthode de Emmerie et Van Eekelen pour le dosage).

P. MEUNIER.

La teneur en vitamine C des fruits indiens; SPRUYT J. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1938, **23**, 433-439). — La méthode de Tillmans a été appliquée sur des extraits trichloracétiques de ces fruits avant et après traitement par SH_2 , par l'acétate de Hg et par le jus de *Moringa* (oxydase de l'acide ascorbique). Parmi 40 fruits ana-

lysés, c'est *Capsicum annum* qui s'est montré le plus riche : 5 mg. par g.

P. MEUNIER.

Recherches sur la formation supplémentaire de la vitamine C dans l'organisme, surtout dans le cas d'alimentation insuffisante; WACHHOLDER K., BANCKE J. et PODESTA H. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **241**, 495). — Conservé 6 h. à 37°, le cerveau de Cobaye partiellement carencé ou de Rat, Chat et jeune Lapin présente une augmentation de sa teneur en acide ascorbique (méthode de Martini et Bonsignore). Le foie et l'intestin du Cobaye accusent dans les mêmes conditions une augmentation de 140 0 0 parfois. Ces résultats sont discutés.

P. MEUNIER.

Changement de la teneur en vitamine C au cours de la carence. Détermination de la dose optima de vitamine par la réponse de l'organisme à la carence ou à l'administration de doses normales; WACHHOLDER K. (*Pflüger's Arch.*, 1938, **241**, 370-391). — Les dosages comparés (méthode Martini et Bonsignore) de l'acide ascorbique réduit et oxydé dans les divers organes du Cobaye au cours de la carence permettent d'y distinguer 3 périodes : la première, sans compensation d'un organe à l'autre, la seconde avec compensation, enfin l'hypovitaminose proprement dite. La teneur totale de l'organisme en acide ascorbique, au cours de ces 3 périodes, est évaluée chez l'Homme et chez le Cobaye.

P. MEUNIER.

Recherches sur la carence de vitamine C chez les pellagres, par le test de saturation; CLAUDIAN I. et GHERMANI A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 999). — La carence existant chez les pellagres ne serait pas spécifique ; elle serait d'origine alimentaire et généralement disparaîtrait avec la modification du régime.

P. PRÉCEPTIS.

Sur le dosage de l'acide ascorbique dans le lait; MEUNIER P. et MENTZER C. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1075). — A l'aide de la méthode de colorimétrie cinétique, basée sur la réduction en 15 secondes du dichlorophénol-indophénol par l'acide ascorbique à pH 4, et en la comparant à la méthode de Martini et Bonsignore au bleu de méthylène, on note que le lait de Femme contient de l'acide ascorbique et plus que le lait de Vache. Entre 1 mois et 1 an le nourrisson se porte bien lorsqu'il ingère 10 à 15 mg. d'acide ascorbique par jour.

P. PRÉCEPTIS.

Sur la répartition de la vitamine C dans les tissus animaux et végétaux. II; FUJITA A. et EBIHABA T. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 143-147). — Le lait de Femme contient environ 5 mg. pour 100 de vitamine C ; celle-ci est complètement réduite dans les échantillons donnant une réaction négative pour la peroxydase ; il y a d'autant plus de vitamine oxydée que la réaction pour la peroxydase est fortement positive. On donne des chiffres pour des légumes et des fruits. Il apparaît que pour les oranges et les citrons le jus est relativement beaucoup plus pauvre que le mésocarpe et surtout l'écorce. Des Algues marines comestibles sont relativement pauvres. Dans les feuilles vertes de certaines plantes comme le glaïeul et le mûrier on trouve des teneurs en acide ascorbique (jusqu'à 1 g. p. 100) supérieures à celle du Paprica hongrois.

P. REISS.

Propriétés physiologiques de l'acide ascorbique; III. Effets sur le métabolisme de l'eau et sur la composition chimique de l'organisme des Cobayes; SHEPPARD M. et McHENRY E. W. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 655-657). — Un défaut d'acide ascorbique diminue la rétention de l'eau et compte pour une large part dans la diminution de poids des animaux carencés. Par contre, ces animaux sont plus riches en lipides

que des animaux témoins recevant la même quantité d'aliments que celle ingérée par les animaux carencés, mais recevant en outre une dose suffisante d'acide ascorbique.

F. KAYSER.

Influence sur les hypervitaminoses D₂ et D₃ chez le Rat du calcium et du phosphore du régime; MORGAN A. F., HENDRICKS J. B. et SHIMOTORI N. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXII-LXXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence du phosphore sur le dosage biologique de l'activité vitaminique D; O'BRIEN B. et MORGAREIDGE K. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXV-LXXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur la spécificité d'action de la vitamine E; WERDER F., MOLL T. et JUNG F. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 129-139). — L'activité physiologique en tant que vitamine E de nombreux dérivés (esters, éthers etc.) de la durohydroquinone, de la pseudocumohydroquinone, du chroman, du coumaran et de l' α -tocophérol a été étudiée. Presque tous sont inactifs à la dose de 100 mg. par jour chez la Souris; toutefois certains dérivés chromaniques sont doués d'une activité vitaminique faible.

J. ROCHE.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Action diabétogène de diverses hormones hypophysaires; HOUSSAY B. A. et BIASOTTI A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1259). — **Action diabétogène antéro-hypophysaire chez des Chiens surrénalectomisés;** Id. (*Ibid.*, p. 1261).

Préparation et propriétés d'un adsorbant d'extrait de foie sur charbon; SLACTEK J. et KYEB J. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 227). — L'extrait aqueux de foie est débarrassé des protéides par la précipitation de CO₂Ca obtenue au sein du liquide en mélangeant Cl₂Ca et CO₃Na₂. Le principe actif contre l'anémie pernicieuse (contrôle sur un malade) est adsorbé sur norit. Les matières azotées d'un tel produit sont étudiées: on y trouve beaucoup de tyrosine.

P. MEUNIER.

Quelques propriétés chimiques et physiologiques de l'antagoniste gonadotrope; BUNDE C. A. et HELLBAUM A. A. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **125**, 290-296). — L'antagoniste hypophysaire inhibe l'action d'injections simultanées d'hormone gonadotrope. Cet antagoniste est présent dans les extraits hypophysaires gonadotropes non fractionnés, et après fractionnement, il se trouve dans la fraction lutéinisante. En soumettant des extraits de l'hypophyse antérieure de mouton à un p_H élevé, on détruit l'antagoniste ainsi que les principes gonadotropes mais une ébullition prolongée et un p_H bas détruisent toute l'activité gonadotrope sans détruire l'antagoniste. M. MARQUIS.

La question d'une influence du sexe sur la réponse du jabot à la prolactine; BATES R. W. et RIDDLE O. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, V-VI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur le mécanisme de l'augmentation de l'activité gonadotrope; EVANS J. S., CRITHAM J., HINES L. R. et KOCH F. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXVI-XXVII). — Résumé d'une communication faite

au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Effets d'une préparation d'ante-hypophyse active vis-à-vis de la croissance sur le métabolisme dans le diabète par le phloridzozide; GAEBLER O. H. et ZIMMERMAN W. J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXII-XXXIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Preuve d'un hyperfonctionnement de l'anté-hypophyse dans une souche de Rats; HARNED B. K. et COLE V. V. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXIX-XL). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Purification de la rénine; HELMER O. M. et PAGE J. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLII-XLIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'hormone gonadotrope: essai de l'urine de l'Homme; HELLER E. J., HELLER C. G. et SEVRINGHAUS E. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLI-XLII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Etude quantitative de l'action de composés à action cortinique; KENDALL E. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la castration sur les substances androgènes du sang; MC CULLAGH D. R. et DAoust R. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXV-LXVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Influence de la « lyophilie » et d'autres méthodes de conservation des protéides de la tuberculine; SEIBERT F. B. et DU FOUR E. H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XC-XCI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Quelques propriétés d'une hémolysine produite par des streptocoques hémolytiques du groupe AB; SMYTHE C. V. et HARRIS T. N. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Teneur en hormone de l'hypophyse antérieure du Cachalot; TOLKSDORF et JENSEN H. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Quelques propriétés de la prolactine; WHITE A. et BONSNES W. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CIX-CX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Le mécanisme de la synthèse biologique de

l'acétylcholine. II; STEDMAN E. et STEDMAN E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 811-821). — L'éther est plus actif que le chloroforme pour activer la formation de l'acétylcholine par le tissu cérébral *in vitro*. L'éther agit mieux à 37° qu'à la température ambiante; c'est le contraire pour CHCl₃ dont l'action à 0° est presque nulle. L'addition d'acétoacétate à CHCl₃ ou à l'éther augmente la formation d'acétylcholine même à la température ambiante. Plusieurs conclusions de Mann (*Ibid.*, 1938, **32**, 243) sont controuvées et l'existence du « précurseur-préformé » est contestée. L'acide acétique serait un précurseur de l'acétylcholine.

F. KAYSER.

Le métabolisme de l'acétylcholine dans le système nerveux central. Effets du potassium et autres cations sur la libération de l'acétylcholine; MANN P. J. G., TENNENBAUM M. et QUASTEL J. H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 822-835). — L'addition de K⁺ (0,027 N) à des coupes de cerveau en milieu éseriné augmente la formation d'acétylcholine libre qui peut atteindre 40 γ par g. de poids frais. L'acétylcholine combinée est inchangée ou diminuée. L'action de Rb ou de Cs est comparable à celle de K; ces actions sont inhibées par Ca ou Mg. NH₄⁺ diminue l'acétylcholine combinée mais inhibe la synthèse d'acétylcholine par les coupes de cerveau. L'effet de K serait d'augmenter la perméabilité de la cellule nerveuse, ce qui permettrait une meilleure diffusion de l'acétylcholine.

F. KAYSER.

Sur le mécanisme de la détoxification du venin de Vipera aspis par l'aldéhyde formique; CÉSARI E. et BOQUET P. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 19). — La résistance des différents facteurs de la toxicité du venin est plus ou moins marquée à l'action de H-CHO. Par exemple, le facteur coagulant est très labile, tandis que ses propriétés phosphatidasiqes (hémolyse des globules rouges du Cheval en présence des lipides du sérum normal) sont plus résistantes. P. PRÉCEPTIS.

Recherches sur les pectines. III. Sur le pouvoir antigénique des pectines; ROTHSCHILD H. (*Enzymologia*, 1939, **5**, 329-331). — Les anticorps spécifiques du sérum antipectine ne peuvent être fixés dans la réaction de déviation du complément (Bordet-Wassermann) que par les acides mono- et polygalacturoniques.

J. ROCHE.

Facteurs de croissance et toxogénèse; BORDET P. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1938, **61**, 618-634). — Revue, avec mention des travaux de l'auteur.

La séparation des deux composants du poison des abeilles; HAHN G. et FERNHOLZ M. E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1281-1290). — Le poison des abeilles est constitué par un sel d'un acide faible (composant I) et d'une base faible (composant II), qui sont facilement séparés par action de NH₃ qui libère II; l'acide picrique précipite la totalité de la matière. Le composant I, qui forme la partie active du poison, est instable à l'état libre; purifié par l'intermédiaire de son sel de brucine, sa composition se rapproche de C₁₁H₁₃O₄N, picrate, F. 270° (déc.), chlorhydrate, F. 190° (déc.); il a été obtenu avec le composant I brut plusieurs sels de brucine dont deux, F. 162° et 272-273°; le composant I paraît contenir aussi P. Le composant II, insoluble dans l'eau, est de poids moléculaire élevé, stable et, contrairement au composant I, il donne la réaction de l'albumine.

P. CARRÉ.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Le rapport de la chlorophylle à l'anhydride carbonique pendant la photosynthèse; McALISTER E. D. (*J. gen. Physiol.*, 1939, **22**, 613-636). — La mise à l'obscurité du Blé est immédiatement suivie d'une fixation de CO₂ d'autant plus forte que la photo-

synthèse avait été plus intense. Il est probable que la chlorophylle « accepte » CO₂, et cela dans un rapport stoechiométrique, ce qui excluerait l'hypothèse qu'un grand nombre de molécules (2000 p. ex.) de chlorophylle interviennent dans la réduction d'une seule mol. de CO₂.

F. KAYSER.

Recherches sur la respiration des végétaux. V. Sur la respiration de certains organes riches en réserves pour des concentrations variables d'oxygène; CHOUDHURY J. K. (*Proc. roy. Soc. London*, B, 1939, **127**, 238-257). — On a mesuré l'intensité respiratoire de divers végétaux (Artichaut, Pomme de terre, Carotte) sous des tensions d'O₂ variables, à 25° et pendant plusieurs jours. Nombreux résultats numériques.

F. KAYSER.

Production d'oxygène par les chloroplastes isolés; HILL R. (*Proc. roy. Soc. London*, B, 1939), **127**, 192-210). — Les chloroplastes mis en suspension dans un milieu sucré privé de cellules vivantes libèrent O₂ mol. à condition que le milieu contienne un extrait de feuilles ou Fe⁺⁺⁺. Les chloroplastes ne libèrent pas O de CO₂; ils transforment l'oxalate ferrique en oxalate ferreux avec dégagement corrélatif d'O₂. Ces réactions ne se font qu'en présence de lumière. F. KAYSER.

Recherches sur les bactéries constituant les nodosités des Légumineuses. XXII. Les produits d'excrétion des nodosités. Le mécanisme de fixation de l'azote; VIRTANEN A. I. et LAINE T. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 412-427). — Les produits azotés qui diffusent autour des nodosités des Légumineuses croissant sur sable stérile, en milieu sans azote, contiennent 90 0/0 de leur N sous forme aminée (surtout acide aspartique et β alanine, 1,2 0/0 sous forme oxime (acide oximinosuccinique) et un peu sous forme de nitrite. L'ordre d'enchaînement paraît être : N₂ → ? → NH₂OH → COOH.C(=NOH)CH₂COOH → acide aspartique → alanine.

F. KAYSER.

Nouvelles recherches sur une substance extraite de plantules et qui stimule la croissance et les divisions cellulaires; PAULMANN F. K. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 153-159). — Le jus de presse de jeunes plantules est précipité par l'éthanol. Les protéides entraînent une substance qui peut être éluee par solution de phosphates à pH 6. Par adsorption sur charbon et élution à l'aide d'un mélange d'alcool et d'acétone on obtient une préparation dont 1,6.10⁻⁶ g. suffisent pour intensifier l'activité mitotique d'une culture de tissus. La substance est inactivée réversiblement par oxydation. Elle est sans action sur la prolifération de la levure.

P. REISS.

Biochimie de la production des nitrites. II. La production de nitrites est-elle liée à une déshydratation? PANDALAI K. M. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 122-127). — Essais, à l'aide de la méthode de Thunberg, sur les conditions de la nitrification de NH₃ par les bactéries du sol. On ne peut pas mettre en évidence d'activation de NH₃ qui permettrait à celui-ci de réduire le bleu de méthylène ou d'autres accepteurs. Les bactéries de la nitrification n'activent pas davantage du glucose ou du succinate de Na. La nitrification doit donc être considérée comme une réaction de catalyse superficielle.

P. REISS.

Sur l'utilisation des pentoses dans la synthèse biologique des protéides. III. Croissance de Torula utilis sur xylose ou sur mélange xylose-glucose; LECHNER R. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 204-207). — *T. utilis* utilise le xylose dans des conditions permettant une application industrielle. P. REISS.

Contributions à la synthèse biologique de substance cellulaire par la levure. IV. Essais de culture continue avec des composés organiques simples; FINK H. et KREBS J. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 175-182). — *Torula utilis* peut être cultivé avec un excellent rendement sur milieu mineral additionné d'acide ou d'aldéhyde acétique ou d'éthanol. On envisage une utilisation industrielle du procédé pour la production de levure servant à l'alimentation.

P. REISS.

Propriétés d'un nouveau facteur de croissance pour les Bactéries lactiques; SNELL E. E. et PETERSON W. H. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCIV-XCV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Concentration d'un nouveau facteur de croissance pour le Clostridium butylicum; WOOLEY D. W. et Mc DANIEL L. E. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, CXIII-CXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Recherches sur le protoplasme des plantes vertes. I. Isolement des chloroplastes des feuilles d'épinard; MENKE W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **257**, 43-48). — Les chloroplastes contiennent environ 56 0/0 de protéides et 35 0/0 de lipides constitués par un mélange complexe de glycérides, de phosphatides, de stérides et de carbures.

J. ROCHE.

Activité amylasique des feuilles de tabac mosaïquées; BALLS A. K. et MARTIN L. F. (*Enzymologia*, 1938, **5**, 233-238). — La teneur en amylase des feuilles de tabac normales augmente avec leur âge. Quand les feuilles présentent la maladie mosaïque (commune ou jaune) elles sont beaucoup plus pauvres en amylase que normalement, mais le virus pathogène n'exerce aucune action inhibitrice sur l'enzyme. Les mosaïquées comportent un trouble du métabolisme cellulaire aboutissant indépendamment à une réduction de la production d'amylase par la plante et à la formation de virus protéique.

J. ROCHE.

Action de l'acide indol- β -acétique sur les tissus du tubercule de Carotte; GAUTHERET R. J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 7).

Sur l'isolement de la substance soporifique du Kawa-Kawa ou Wati; VAN VEEN A. G. (*Proc. Amsterdam*, 1938, **31**, 855-858). — Une extraction à l'éther de pétrole combinée avec des analyses chromatographiques a permis d'isoler la substance active, dénommée marindinine : gros prismes transparents, F. 60°. Ce produit est anesthésique lorsqu'il est déposé sur la langue. Ses propriétés et sa constitution chimique sont à l'étude.

Y. MENAGER.

Utilisation des Myrobolans. I. Préparation et purification de l'extrait de Myrobolan; SUNTHANKAR S. R. et JATKAR S. K. K. (*J. of the Indian Institute of Science*, 1938, **21 A**, 131-147). — Les Myrobolans, noix d'un grand arbre de l'Inde et de la Birmanie, sont une des matières premières les plus importantes du tanin aux Indes. Etude des meilleures conditions d'extraction, de clarification et de décoloration de ce produit. — **II. Huile de Myrobolan;** *Id.* (*Ibid.*, p. 149-152). — On donne les constantes de l'huile des graines de *Terminalia Chebula* ou myrobolans, obtenue par extraction à l'éther de pétrole. La composition de l'huile est voisine de celle de l'huile de la pomme de pin. — **III. Utilisation de l'extrait de Myrobolan pour la préparation d'encre et pour la teinture du coton;** *Id.*

(*Ibid.*, p. 153-158). — Des encres préparées à partir de l'extrait de myrobolan et de tanin purifié ont été trouvées comparables aux encres les meilleures du marché. Les acides tanniques de myrobolan peuvent être utilisés comme mordants dans la teinture du coton avec des couleurs moyennes et foncées.

Y. MENAGER.

Absorption et transport de l'asparagine dans les feuilles de Vallisneria; ARISZ W. H. et OUDMANN J. (*Proc. Amsterdam*, 1938, **31**, 810-819). — L'absorption de l'asparagine, à partir de fragments d'Agar ou de solutions aqueuses, par les feuilles de *Vallisneria spiralis*, a été étudiée et comparée à l'absorption de la caféine. L'absorption de l'asparagine est relativement plus forte à partir des solutions diluées que des solutions concentrées. Elle est très fortement ralentie dans tous les cas lorsqu'on l'effectue dans une atmosphère privée d'O₂ alors que l'absorption de caféine reste invariable. Une force de succion, produite par une évaporation à la surface libre de la feuille, accélère l'absorption et le transport de l'asparagine; ceux-ci sont inhibés par le défaut d'O₂, même si on exerce la force de succion sus-mentionnée. L'absorption de l'asparagine est donc une accumulation active dans les cellules vivantes, sous la dépendance de la respiration, tandis que l'absorption de la caféine est une inhibition passive se produisant même lorsque la cellule a une respiration anaérobie.

Y. MENAGER

Le mécanisme de l'absorption de l'eau par des rondelles de pomme de terre; REINDERS D. E. (*Proc. Amsterdam*, 1938, **31**, 820-831). — L'augmentation de poids de rondelles de pommes de terre plongées dans l'eau est due à une absorption d'eau. Le phénomène est biologique, car il n'a pas lieu dans une atmosphère privée d'O₂; il n'est pas plus intense dans atmosphère riche en O₂ que dans l'air. L'absorption d'eau est accélérée par une élévation de T et activée par l'addition à l'eau d'hétéro-auxine, qui exerce une influence favorable sur la respiration.

Y. MENAGER.

Les protéides du tabac. Méthodes de Barstein et de Mohr. I.; VLADSCU I. et ZAPOROJANU I. (*Bull. de la culture et de la fermentation du tabac*, 1936, p. 244-265). — Etude comparative du dosage des protéides du Tabac par précipitation à l'aide des métaux lourds ou par la chaleur en milieu acétique. Les résultats fournis par la première méthode sont toujours plus élevés. L'écart dépend de la nature, de la qualité de l'échantillon et du stade de végétation. — **II. Id.** (*Ibid.*, 1937, p. 64-83). — Application comparative des deux méthodes de dosage des protéides à la tige, à la racine et au tabac écimé, non-écimé, ébourgeonné et non ébourgeonné. Les substances qui produisent la différence entre les deux méthodes, abondantes dans la tige au moment de la floraison, migrent alors des feuilles vers les fleurs où elles servent à la constitution des complexes azotés insolubles des graines, puis s'accumulent de nouveau dans la tige après la maturation des feuilles et le dessèchement des capsules. Dans la racine, ces substances décroissent vers la fin de la vie végétative. Leur quantité dans les feuilles augmente lorsqu'on va de la base vers le sommet. Enfin le pourcentage des protéides rapporté à l'N total diminue par l'écimage et plus encore lorsque l'écimage s'accompagne d'ébourgeonnement. — **III. Id.** (*Ibid.*, 1938, 186-198). — Les protéides diminuent progressivement, pour chaque étage de feuilles analysé, du début à la fin de la végétation. Il existe, semble-t-il, une relation entre le métabolisme des protéides et la formation des matières azotées, celles-ci étant probablement de nature polypeptidique.

Y. MENAGER.

Composition chimique des feuilles du tabac

récoltées sur la tige à différentes hauteurs; VLADESCU I., DIMOFTE N. et ZAPOROJANU I. (Bull. de la culture et de la fermentation du tabac, 1936, p. 385-399). — Etude des variations des divers constituants de la feuille en fonction de sa situation sur la tige. La teneur en N total et en protéides croît régulièrement de la feuille de base à celle du sommet. La variation de la nicotine peut suivre la même marche, mais dans d'autres cas elle présente un maximum vers les feuilles du milieu et l'alcalinité libre suit les mêmes variations. Les teneurs en NH_3 , cendres, substances réductrices totales et glucides varient assez irrégulièrement. D'une manière générale, les feuilles de la région moyenne sont pauvres en N, protéides, NH_3 , nicotine, alcalinité libre et cendres, et riches en glucides; les feuilles du sommet sont pauvres en glucides et riches en matières azotées.

Y. MENAGER.

Sur l'influence de l'écimage sur la composition chimique du tabac; VLADESCU I. et DIMOFTE N. (Bull. de la culture et de la fermentation du tabac, 1937, p. 41-63). — L'écimage entraîne une augmentation notable du taux de matière sèche pour 100 g. de matière fraîche; cet accroissement est d'autant plus fort que l'écimage a été plus précoce. La variation des matières azotées se fait dans le même sens, tandis que celle des protéides est peu sensible. La teneur en nicotine monte très fortement sous l'action de l'écimage, qui augmente également le taux des glucides et le pouvoir réducteur des feuilles.

Y. MENAGER.

Contribution à l'étude de la constitution des tabacs roumains fermentés, II.; VLADESCU I. et DIMOFTE N. (Bull. de la culture et de la fermentation du tabac, 1937, p. 296-326). — Sept variétés de tabac de la récolte de 1930 ont été analysées au point de vue azote, protéides, nicotine, matières réductrices totales, glucides solubles et polyphénols. La teneur en N total est inversement proportionnelle à la qualité du tabac; il en est de même de la teneur en N soluble. Les qualités inférieures de tabac sont toujours caractérisées par un taux de protéides plus fort que celui des qualités supérieures. Sous réserve des questions de répartition dans la plante, la même conclusion doit être tirée en ce qui concerne la nicotine. Par contre, les matières réductrices totales et les glucides sont plus abondants dans les qualités supérieures. — III. *Id.* (Ibid., 1908, p. 36-50, et 185). — Résultats analogues aux précédents pour la récolte de 1931 et de 1932.

Y. MENAGER.

Sur la répartition des substances chimiques dans le tabac. I. Matière sèche et azote total; VLADESCU I. (Bull. de la culture et de la fermentation du tabac, 1937, p. 153-170; (Z. Untersuchung der Lebensmittel, 1938, 75, 97-304). — Le poids sec de la feuille augmente à partir de la feuille de base jusqu'à un certain étage, spécifique de la variété, puis diminue jusqu'au sommet; le rapport de la matière sèche à la matière fraîche augmente de la base vers le sommet. N total augmente régulièrement, dans tous les tabacs étudiés, de la feuille de base à la feuille de sommet (jusqu'à 300 0/0); il en est de même dans la tige. L'inflorescence

est l'organe le plus riche en N total. La répartition de N dans les différents organes est régie par les stades de la végétation. — II. **Protéides; Id.** (Z. Untersuchung der Lebensmittel, 1938, 75, 305-416). — Augmentation des protéides, dans tous les tabacs étudiés, de la feuille de base à la feuille de sommet (jusqu'à 200 ou 300 0/0); il en est de même dans la tige. L'inflorescence est l'organe le plus riche. La répartition des protéides dans les différents organes est en outre sous la dépendance du stade de la végétation. — III. **Nicotine; Id.** (Ibid., 1938, 75, 417-528). — La teneur en nicotine des feuilles rapportée au poids de matière sèche dépend du stade de végétation et de la variété botanique: on note selon celle-ci un maximum ou un minimum pour certains étages de feuilles nettement déterminés. L'inflorescence est plus pauvre en nicotine que les feuilles et les racines, mais plus riche que la tige dont la teneur est très faible. D'une manière générale, les taux de nicotine de ces tabacs sont bas, à cause des conditions physico-chimiques de culture des plants expérimentés: les mêmes espèces se révèlent, dans les grandes plantations, beaucoup plus riches en nicotine.

Y. MENAGER.

Etude de la composition chimique et des propriétés physiques des fluides destissus végétaux. II. Effets des fertilisants minéraux sur les fluides des tissus de Ragi (Eleusine coracana, Linn.); RAJAGOPAL S. et VARADARAJA IYENGAR A. V. (J. of the Indian Institute of Science, 1938, 21 A, 103-113). — Le Ragi, récolté dans certaines provinces de l'Inde méridionale, donne une graine de haute valeur nutritive. L'amélioration de sa culture par les engrais a été étudiée: on a déterminé les constantes physiques et la composition chimique de la sève et des différentes parties de la plante et examiné leurs variations sous l'influence de minéraux fertilisants (P, N, K). Les phosphates limitent la taille des plants, ce qui est un résultat absolument général dans les sols de l'Inde méridionale.

Y. MENAGER.

Teneur en vitamine C des fourrages indiens, Capsicum; RORHENHEIM C. A., MAHAMUD H. S. S. et COWLAGI S. S. (J. Indian. Chem. Soc., 1938, 15, 15-19). — On a déterminé les teneurs en acide ascorbique de plusieurs variétés de *Capsicum* des environs de Bombay, en utilisant la méthode modifiée par Tillmans au dichloro-2,6-phénolindophénol. Les teneurs en acide ascorbique, très faibles après extraction directe, sont beaucoup plus fortes lorsque les extraits sont soumis pendant quelques jours à l'action réductrice de SH_2 qui réduit l'acide ascorbique oxydé réversiblement: la teneur est plus forte dans les plantes mûres que dans les plantes vertes. (Anglais.)

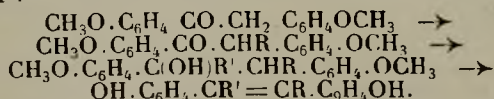
Y. MENAGER.

Evolution des vues sur la teneur en matières azotées de la betterave et des produits de sucrerie; VONDRAK J. (Chemické Listy, 1933, 33, 149-151). — Résumé des travaux des chimistes tchèques sur les matières azotées contenues dans la betterave. L'auteur définit différentes sortes d'azote dans la betterave et indique leur importance pour l'appréciation de la qualité de la betterave pour l'utilisation industrielle.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Substances oestrogènes de synthèse apparentées au stilbène et au diphénylétthane; DOODS E. C., GOLBERG L., MAWSON W. et ROBINSON R. (Proc. roy. Soc. London., B, 1939, 127, 140-167). — En vue de préparer synthétiquement des corps dont le squelette se rapproche de celui de l'oestradiol, on a fait la synthèse de nouveaux composés et cherché leur pouvoir oestrogène. Les corps nouveaux formés ont toujours une action beaucoup plus faible que celle du dihydroxydiéthyl-stilbène (diéthylstilbœstrol). La méthode géné-

rale de synthèse consiste à partir de la désoxyanisoiné à remplacer un H par R (action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ puis de Rl), faire agir un magnésien, déshydrater et déméthylter :



On a également fait la synthèse de dérivés du diphényl-

éthane où les 2 C de la chaîne sont porteurs de =; le dérivé de l'hexadiène s'est montré presque aussi actif que le diéthylstilbœstrol. 4-hydroxy- α,β -diéthylstilbène (liq.); 4,4'-dihydroxy- α,β -diéthylstilbène, F. 167-171° (nombreux sels cristallisés); 4-diéthylstilbœstrol F. 140-142°; 4,4'-dihydroxy- α,β -diéthyl-diphényléthane F. 185°; 4,4'-dihydroxy- α -éthylstilbène F. 128°; diméthylstilbœstrol F. 115°; méthyléthylstilbœstrol F. 217-219°; éthyl-*n*-propylstilbœstrol (dibenzoate F. 208°); di-*n*-propylstilbœstrol (liq.); di-*iso*-propylstilbœstrol (dibenzoate F. 155°); di-*n*-butylstilbœstrol (dibenzoate F. 192°); éthylpropénylstilbœstrol (dibenzoate F. 111°); 4,4'-dihydroxy- α,β -dipropénylstilbène (dibenzoate F. 169°); Δ -2.6-2.7-diméthyl-4.5-di-*p*-hydroxyphényl-octadiène (dibenzoate F. 71°); 4,4'-dihydroxy- α -phénylstilbène (F. 99°) et la pinacone correspondante (F. 204°); 4,4'-dihydroxy- γ,δ -diphényl- β,δ -hexadiène (F. 227°); 4,4'-dihydroxy- δ,ϵ -diphényl- γ,ϵ -octadiène (F. 127°); 4,4'-dihydroxy- β,γ -diphényl- α,γ -butadiène (F. 164°); 4,4'- α,β -tétrahydroxy- α,β -dibenzyl- α,β -diphényléthane (diacétate (F. 208°); β,δ -di-4-hydroxyphényl- δ -diphényl- α,γ -butadiène (diacétate (F. 292°); β,β' -di-4-hydroxyphényl- α -phényléthylène F. 178°; 1-éthyl-2-*p*-hydroxy-phényl-6-hy-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène (F. 256° déc.); 5.14-dihydroxy-1.2.9.10.11.18-hexahydrochrysène (F. 263°).

F. KAYSER.

Les dérivés de l'acridine comme antimalariaires. II; BASU U. P. et DAS GUPTA S. J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 160-164). — Plusieurs dérivés de l'acridine, susceptibles, d'après leur poids moléculaire, de posséder des propriétés antimalariaires, ont été préparés par condensation; ce sont tous des bases colorées dont les chlorures sont très solubles dans l'eau. Chloro-2-méthoxy-7-(phényl-1'-diméthyl-2'.3'-pyrazolonyl-5')-amino-5-acridine, $C_{25}H_{21}O_2N_4Cl$, aiguilles microscopiques jaune orange, F. 248°. Chloro-2-méthyl-7-(phényl-1'-diméthyl-2'.3'-pyrazolonyl-5')-amino-5-acridine, $C_{25}H_{21}ON_4Cl$, aiguilles microscopiques orange, F. 257°. Nitro-3-méthoxy-7-(phényl-1'-diméthyl-2'.3'-pyrazolonyl-5')-amino-5-acridine $C_{25}H_{19}O_3N_5$, solide rouge foncé, F. 278-279°. Dichloro-2.7-(phényl-1'-diméthyl-2'.3'-pyrazolonyl-5')-amino-5-acridine $C_{24}H_{18}ON_4Cl_2$, fines aiguilles rouges, F. 276-277° (déc.). Chloro-2-méthoxy-7-(phényl-4'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{23}H_{16}ON_3ClS$, cristaux rouge foncé, F. 246-247°. Chloro-2-méthyl-7-(phényl-4'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{23}H_{16}N_3ClS$, aiguilles microscopiques, F. 263-264°. Dichloro-2.7-(phényl-4'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{22}H_{13}N_3Cl_2S$, aiguilles rouges, F. 269-270°. Nitro-3-méthoxy-7-(phényl-4'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{23}H_{16}O_3N_4S$, fines aiguilles rouges, F. 264-265°. Chloro-2-méthoxy-7-(méthyl-4'- β -hydroxyéthyl-5'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{20}H_{18}O_2N_3ClS$, solide orangé, F. 256° (déc.). Chloro-2-méthyl-7-(méthyl-4'- β -hydroxyéthyl-5'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{20}H_{18}ON_3ClS$, cristaux, F. 254°. Dichloro-2.7-(méthyl-4'- β -hydroxyéthyl-5'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{19}H_{15}ON_3Cl_2S$, aiguilles microscopiques orange, F. 273°. Nitro-3-méthoxy-7-(méthyl-4'- β -hydroxyéthyl-5'-thiazolyl)-amino-5-acridine $C_{20}H_{18}O_3N_4S$, aiguilles rouges, F. 261-262° (déc.). (Anglais.)

Y. MENAGER.

L'activité antihémorragique du phthicol synthétique pur; ALMQUIST H. J. et KLOSE A. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1611). — La méthyl-2-oxy-3-naphtoquinone-1.4-synthétique, ou phthicol, dont les propriétés sont analogues à celles de la vitamine K, est douée, comme cette dernière, d'activité antihémorragique.

P. CARRÉ.

Structure et activité antipneumococcique dans la série quinine; CRETCHER I. H. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chi-

mie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Métabolisme du sulfanilamide dans la cystinurie; KASSEL B., PEARLSTEIN L., BRAND E. et CAHILL G. F. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, L-LI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Action antipneumococcique de la sulfopyridine et de composés voisins chez la Souris; RAISS G. W., SEVERAE M., MOETSCH J. C. et CLEMENCE L. W. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXI-LXXXII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Propriétés thérapeutiques de la sulfanilamide-2-pyridine dans les infections pneumococciques expérimentales; SCHMIDT L. H. (*J. Biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXVI-LXXXVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'importance des matières colorantes dans la thérapeutique des maladies infectieuses; SCHULEMANN W. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 219-222). — L'auteur rappelle, entre autres, que le premier exemple de thérapeutique par les colorants est semble-t-il, l'emploi de l'indigo carmin par Bowman en 1842 pour étudier les maladies urinaires; l'emploi de couleur d'aniline a été préconisé en 1906 par Mesnil et Nicolle contre les infections par les Trypanosomes.

G. MALFITANO.

Alcoxy-dérivés de la quinoléine à propriétés anesthésiques; WOJAHN H. et KRAMER H. (*Arch. Pharm.*, 1938, **276**, 292-302). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 460.

Sur les imides substitués des acides tétraalcoylsucciniques et leur action physiologique; OTT E. et HESS F. (*Arch. Pharm.*, 1938, **276**, 181-185). — Le tétraméthylsuccino- α -aminopyridide possède des propriétés marquées; les fortes doses provoquent des crampes. Son homologue tétraéthylé a également des propriétés hypnotiques, mais faibles pour les animaux supérieurs; il est en outre hypothermisant. Le chlorhydrate du diéthylaminoéthylimide de l'acide tétraméthylsuccinique est un analeptique sans action hypnotique. L'accumulation des groupements CH_3 réalisée dans l'aminoimide résultant de la condensation de l'anhydride tétraméthylsuccinique avec le tétraméthyl-diamino-1.4-butane n'augmente pas les propriétés analeptiques; on observe de plus un abaissement de la pression sanguine. Enfin les acides N-acétiques des tétraalcoylsuccinimides, employés à l'état de sels de Na, ont une action analogue à la caféine, sans propriétés hypnotiques; le dérivé tétraéthylé est le plus actif. — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 459.

H. KERNY.

L'action des phénylpropylamines sur le cœur de la Grenouille; LUMIÈRE A. et MEYER P. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1197). — L'application externe sur le cœur de la Grenouille *in situ* de 2 gouttes d'une solution à 5 p. 1000 d'une des trois phénylpropylamines (α , β et γ) provoque une accélération du rythme; ce rythme est ralenti avec 10 gouttes. L'introduction à l'intérieur du cœur isolé n'influence pas le rythme des contractions cardiaques, mais augmente leur amplitude avec les solutions à 1/50.000 et la diminue avec 1/25.000. La benzédrine (dérivé β) serait plus active, dans les 2 cas, que les autres isomères.

P. PRÉCEPTIS.

Propriétés chimiothérapeutiques des produits de copulation entre les acides aminés et les protéides, d'une part, certains dérivés benzéniques sulfurés d'autre part; PASSEDOUET H. et VAISMAN A. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 130). — La copulation, sous forme d'« azoïque » (méthode de Pauly, *Z. Physiol. Chem.*, 1915, **94**, 284) entre la tyrosine, l'histidine et les protéides du sérum de Cheval, d'une part, et la *p*-aminophénylsulfamide, le dérivé à fonction sulfoxyde et le dérivé à fonction sulfone, d'autre part, n'augmente pas l'activité de ces derniers corps sur le streptocoque et le gonocoque. Les dérivés « azoïques » obtenus en partant du sérum antipneumococcique et des dérivés phénoliques sulfurés utilisés n'ont plus les propriétés préventives et curatives des anticorps spécifiques. Mais les mêmes manipulations sur le sérum, en l'absence des dérivés phénoliques, suppriment également ses qualités thérapeutiques. P. PRÉCEPTIS.

Influence de la température sur les doses mortelles de morphine, de strychnine et de digitoxine pour Bufo arenarum; LAMBRUSCHINI C. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1213). — La sensibilité des animaux augmente avec l'élévation de T : 3°, 14-20° et 30°. P. PRÉCEPTIS.

Sur l'inhibition, par l'atropine, des chocs anaphylactique et anaphylactoïde du Cobaye; LUMIÈRE A. et MEYER P. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1195). — L'injection préalable sous-cutanée de 4 cm³ de sulfate d'atropine à 1 0/0 par kg. d'animal, atténue et rend non mortels les troubles déclenchés par l'injection, dans le cœur gauche, de 1 à 2 cm³ d'une suspension de poudre fine de pierre ponce à 2 0/0 (choc anaphylactoïde). Il en est de même chez les animaux sensibilisés pour le sérum de Cheval et qui reçoivent, avant l'injection déchainante intra-cardiaque, du sulfate d'atropine (choc anaphylactique vrai). P. PRÉCEPTIS.

Influence du solvant sur le pouvoir cancérigène du 3.4-benzopyrène; OBERLING C., GUÉRIN P. et M. et SANNIÉ C. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 17). — Pas de différences appréciables entre divers corps gras : huile d'olive, saindoux et graisse de Rat, les concentrations en benzopyrène étant de 2,1 à 2,5 g. p. 100 cm³ ou de 1 p. 1000 (Rat blanc). P. PRÉCEPTIS.

Les doses minimales de 1:2:5:6-dibenzanthracène capables de produire, en une seule injection sous-cutanée, un cancer chez la Souris; DOBROVOLSKAÏA-ZAVADSKAÏA N. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1055). — La dose de 2,5 γ est encore capable de produire un sarcome chez les Souris mâles. P. PRÉCEPTIS.

Antispasmodiques; BLICKE F. F. et MONROE E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 91-93). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 540.

Antispasmodiques; BLICKE F. F. et ZIENTZ F. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 93-95). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 540.

Acides vinylbarbituriques substitués, dérivés isopropényles; COPE A. C. et HANCOCK E. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 96-98). — Voir *Chimie organique*, p. 1939, 557.

La synthèse et les propriétés germicides de quelques alcoylfluorophénols; SUTER C. M., LAWSON E. J. et SMITH P. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 161-165). — Voir *Chimie organique*, 1939, p. 522.

Action cardio-vasculaire de l'urée (I); POPESCO M. (*C. R. Inst. Sc. Roumanie*, 1939, **3**, 230-234 et 234-

236). — L'urée, injectée par voie veineuse, excite le centre cardio-modérateur du bulbe et produit un faible ralentissement des mouvements du cœur. Elle excite intensément les centres vaso-moteurs en produisant une vaso-dilatation, probablement généralisée, qui entraîne une forte hypotension, une diminution de volume des organes internes et une anurie passagère. A cette courte période hypotensive fait suite une phase prolongée d'hypertension modérée accompagnée d'une augmentation de la force de l'impulsion cardiaque, de l'augmentation du volume des organes internes et de l'accroissement du débit rénal. L'urée agit directement sur les centres végétatifs et non par l'intermédiaire des zones réflexogènes cardio-aortique et sino-carotidiennes. R. JOUVE.

Différence d'action des hormones œstrogènes et du diéthylstilbœstrol; MÜHLBOCK O. (*Nature*, 1939, **143**, 160-161). Le diéthylstilbœstrol ne fait pas disparaître l'action de la testostérone sur la croissance de la crête du Chapon, tandis que l'œstradiol, l'œstrone et leurs benzoates font disparaître cet effet. J. E. COURTOIS.

Activité œstrogène de l'anol. Un phénol très actif isolé des sous-produits; CAMPBELL N. R., DODDS E. C. et LAWSON W. (*Nature*, 1938, **142**, 1121). — Lanéthol est déméthylé par la potasse alcoolique, les corps formés sont méthylés et séparés par distillation. Une fraction du distillat (Eb₁₀¹⁵ : 160-170°) oxydé par MnO₄K donne de l'acide anisique, de l'α-(*p*-méthoxyphényl)-*n*-propyl-méthylcétone et une huile saturée donnant des cristaux C₂₀H₂₆O₂. F. 144° déméthylable en phénol C₁₀H₁₂O₂ provoquant l'œstrus à la dose de 0,2 γ; ce corps est identique au dihydroxy-4.4'-δ-diphényl-*n*-hexane obtenu par hydrogénation (Pd) du dihydroxy-4.4'-γ.δ-diphényl-β.δ-hexadiène ou du dihydroxy-4.4'-z.β-diéthylstilbène. J. E. COURTOIS.

Les sulfanilamides et la rage; KIRK R. (*Nature*, 1939, **143**, 77). — Résultats négatifs chez le Lapin inoculé. J. E. COURTOIS.

Activité anticatalasique du sulfanilamide et des composés voisins. I. Effet de l'irradiation ultra-violette; MAIN E., SHINN E. et NELSON R. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 272). — Le sulfanilamide et des composés voisins se colorent en bleu sous l'effet des rayons U.-V. En même temps l'action inhibitrice vis-à-vis de la catalase augmente beaucoup. La signification de ces faits dans l'activité thérapeutique des produits est discutée. P. MEUNIER.

Sur l'action biologique des esters de la bêtaïne de l'acide crotonique; STRACK E. et FOSTERLING K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1938, **257**, 1-11). — L'ester méthylique de la bêtaïne crotonique possède la même action physiologique que l'acétylcholine sur divers organes isolés (intestin de Souris, rectum de Grenouille, cœur de Grenouille). L'ester éthylique du même corps possède une action plus faible sur les premiers organes, mais pas d'action sur le dernier; il inhibe même les effets de l'acétylcholine ou de l'ester méthylique de la bêtaïne crotonique sur le cœur de Grenouille. L'estérification de la bêtaïne crotonique augmente son action pharmacodynamique dans des proportions considérables, différentes suivant la nature du reste alcoolique et suivant le test biologique mis en œuvre. J. ROCHE.

Sur le métabolisme des produits d'hydrogénation du naphthalène et de ses dérivés; BERNHARD K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 54-60). — Recherches sur le comportement dans l'organisme du Chien de produits d'hydrogénation du naphthalène et de ses dérivés administrés par voie sous cutanée. Le décahydronaphthalène

est en partie métabolisé, en partie rejeté sous forme de décahydronaphtol. Le tétrahydronaphtalène se comporte sans doute de même; toutefois on n'a pas réussi à isoler de l'urine du tétrahydronaphtol après son injection. Les décahydro- β -naphtol, acide décahydro- α - et β -naphtoïque sont en partie rejetés. De même l'acide α -tétrahydronaphtoïque, mais non le β . Aucun de ces corps n'a été éliminé à l'état de glycuco conjugué.

J. ROCHE.

Sur le métabolisme des dérivés hydrogénés des bases quinoléiques; BERNHARD K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 96-100). — Etude des modifications que peuvent subir divers produits d'hydrogénation de la quinoléine, de l'isoquinoléine et de la quinaldine après injection au Chien. Les décahydro-quinoléine, -isoquinoléine et -quinaldine sont totalement métabolisées, tandis que la tétrahydroquinoléine est en partie rejetée à l'état de 2-oxy-6 quinoléine, la tétrahydroquinoléine étant presque complètement assimilée.

J. ROCHE.

Propriétés bactéricides des antiseptiques com-merciaux. Influence du p_H ; BITTENBEUDER W. A., DEGERING E. F. et TETRAULT P. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 742-744). — Si l'on excepte le métaphen et le merthiolate, qui ne peuvent être ajustés, et l'acriflavine qui a donné des résultats négatifs aux concentrations essayées, l'activité bactéricide des autres substances (nitrate phényl-mercurique, mercurochrome, teinture d'iode, phénol, hexylrésorcinol) croît quand le p_H décroît. Cette activité est notamment décuplée, quand le p_H passe de 7 à 3, pour le nitrate phénylmercurique vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* et d'*Escherichia coli*. Ces résultats ne confirment donc pas complètement l'hypothèse de Keysser et Ornstein qui pensaient que « les antiseptiques » présentent une efficacité maximum pour un p_H défini mais variable pour chaque groupe de ces corps.

L. SAUVE.

Expérimentation en atmosphères de gaz toxiques à très faibles concentrations; CHAMBON M. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1191). — L'apport régulier

du gaz est réalisé par le ruissellement, à un débit connu, d'une solution de ce gaz, dans un courant d'air de débit calculé. La concentration cherchée peut être maintenue plusieurs heures. On détaille le dispositif employé dans le cas du Cl, avec une solution de 20 0/0 de ClNa saturée de Cl, et qui permet d'obtenir une atmosphère contenant 5 mg. de Cl par m³.

P. PRÉCEPTIS.

Influence du phosphore, du calcium et de la vitamine D alimentaires dans l'intoxication plombique expérimentale; SOBEL A. E., YUSKA H., PETROVSKY D. D. et KRAMER B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, 3, XCVI-XCVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

L'action du plomb sur la phosphocréatine dans la paralysie musculaire de l'empoisonnement par le plomb; STEIMAN S. E. (*Amer. J. Physiol.*, 1939, **126**, 261-269). — Les variations du phosphate ont été étudiées dans les muscles des Grenouilles normales et des Grenouilles empoisonnées par Pb. La teneur en phosphocréatine des muscles au repos est beaucoup plus faible chez les animaux empoisonnés que chez les animaux normaux tandis qu'il y a une augmentation de la teneur en P inorganique. Dans le muscle normal, la phosphocréatine hydrolysée pendant un tétanos de 2 minutes est complètement reformée au bout de 1/2 heure de repos tandis que dans le muscle empoisonné aucune resynthèse n'est observée en ce laps de temps. Les muscles immergés dans une solution de Ringer oxygénée renfermant Pb ont une teneur plus faible en phosphocréatine et une teneur plus élevée en P inorganique que les muscles témoins. L'augmentation de la vitesse de diffusion du phosphate d'un muscle dans une solution de Ringer renfermant Pb peut être expliquée par l'augmentation de P inorganique qui produit un accroissement du coefficient de diffusion. Ces résultats peuvent expliquer la faiblesse musculaire générale et la paralysie observée dans l'empoisonnement par Pb.

M. MARQUIS.

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Influence du stockage sur les protéides des graines et des farines. Soja et blé; JONES D. B. et GERSDORFF E. F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLIX-L). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

La coagulation du lait par la présure; MAZÉ P. et P. J. (*C. R. Soc. Biol.*, 1939, **130**, 122). — **Action solubilisante de la présure sur les caillés de fromagerie;** Id. (*Ibid.*, p. 124). — La caséine serait un mélange de protides, dont l'un jouerait le rôle de fibrinogène, un deuxième, incoagulable, serait libéré mécaniquement par rétraction du caséum et le troisième serait la caséine entraînée par coagulation. La présure renfermerait une diastase coagulante et une ou plusieurs diastases hydrolysantes (indépendance des phénomènes de coagulation et de maturation des caillés).

P. PRÉCEPTIS.

Propriétés du son de riz; LOUDEU C. et KINSELLA F. L. (*Analyst.*, 1939, **64**, 186-187). — Le broyage du riz cru ou bouilli donne deux qualités de son de valeurs marchandes différentes. Les auteurs proposent une méthode empirique, basée sur le fait que les deux variétés de riz se mouillent à des vitesses très différentes, pour déceler les falsifications. P. CHABRIER.

Constitution mécanique des sols et solubilité de l'acide phosphorique; JORET G. et MALTERRE H.

(*C. R.*, 1939, **208**, 1247-1249). — Une étude statistique des résultats analytiques portant sur un grand nombre de sols a permis de mettre en évidence l'influence des matières organiques, des colloïdes argileux et du calcaire sur la solubilité de P₂O₅. D'une manière générale, celle-ci est diminuée par les matières organiques, varie en sens inverse du taux de colloïdes, et se montre peu influencée par le calcaire. Ces relations statistiques se vérifient environ 8 fois sur 10, compte tenu de différences individuelles dues parfois à l'emploi de fortes doses d'engrais phosphatés.

Y. MENAGER.

Note sur la digestion de la margarine; HARTWELL G. A. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 165-167). — Les diverses marques de margarines sont digérées à des vitesses inégales par la lipase pancréatique. Certaines variétés donnent des courbes presque identiques à celles qui sont fournies par le beurre. D'autres, au contraire, sont digérées lentement et leurs courbes se rapprochent de celle de l'huile d'Olive dont la vitesse de digestion est à peu près celle des graisses de Boeuf, de Mouton et du lard.

L. SAUVE.

L'action de la cuisson ordinaire et des procédés de fabrication des conserves sur les constituants minéraux de certains légumes; HORNER G. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 86-90). — Pendant la cuisson, les légumes perdent K et des phosphates. Les pertes sont sensiblement du même ordre de grandeur dans la cuisson ordinaire et dans la fabrication des conserves.

On observe cependant un accroissement de la teneur en Ca quand on utilise des eaux possédant une dureté appréciable. L'addition de ClNa au contenu des boîtes ne modifie pas la distribution des constituants minéraux (Ca excepté) entre les parties solides et liquides. Il n'est donc pas possible de diminuer les pertes en modifiant la composition du liquide. Le blanchiment des Pois provoque une perte considérable en K et en sucre. Le remplacement de l'eau par la vapeur diminue les pertes en sucre et il est probable qu'il en est de même pour les pertes en K.

L. SAUVE.

La valeur nutritive des aliments de conserve; GODDEN W. et THOMSON W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 81-86). — Essais sur le Rat. Au point de vue de la gestation, de la croissance et de la composition du corps, des os et des dents, aucune différence n'a été observée entre les animaux nourris exclusivement d'aliments de conserve (viande, poisson, légumes, lait, etc.) et ceux dont la ration est composée des mêmes aliments frais.

L. SAUVE.

La décomposition photochimique de l'acide ascorbique dans le sirop de cassis; FAWNS H. T. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 193-194). — La lumière détruisant une proportion considérable d'acide ascorbique, il y a avantage à conserver le sirop dans l'obscurité et à 0° plutôt qu'à 18°. La destruction de la vitamine est accompagnée d'une décoloration du sirop et il peut exister une relation entre ces deux phénomènes. Il semble que la coloration foncée de ce sirop arise comme un pigment protecteur vis-à-vis de la vitamine, comme cela a été observé pour les propriétés antiscorbutiques du lait, lorsque celui-ci est protégé contre la lumière solaire par un écran de cellophane rouge ou jaune.

L. SAUVE.

Efficacité des écrans en cellophane colorée utilisés pour retarder l'oxydation de l'huile d'olive; BARTON H. L. G. et DAVIES A. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 189-193). — Les rayons U. V. sont responsables de l'action accélératrice de la lumière sur l'oxydation de l'huile d'Olive et les radiations visibles sont, par contre, sans effet. La protection fournie par un écran en cellophane colorée dépend donc de la quantité de lumière U. V. transmise par l'écran et aussi de la stabilité du colorant. Les couleurs rouge-foncé, orange, violette, vert-feuillage et jaune-citron offrent la meilleure protection.

L. SAUVE.

Sur la teneur en vitamines A, B₁, B₂ et C des pommes de terre crues ou cuites; DE CARO L. et LOCATELLI A. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 11-20). — Les pommes de terre crues ou cuites contiennent une unité internationale de vitamine A, 0,5 U. I. de vitamine B₁ et 2,5 unités biologiques de vitamine B₂ p. g. Leur teneur en vitamine C (0,7-0,9 p. 10 g.) diminue de moitié au cours de la cuisson.

J. ROCHE.

Valeur biologique d'une farine commerciale de germe de blé; LAPORTA M., BUX G. et PICCOLI R. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 25-37). — Une farine de blé dont 60 0/0 de N total provenaient des protides du germe du grain a présenté une valeur biologique de 85 chez le Rat, tandis que la valeur biologique des protéides du blé total est de 60.

J. ROCHE.

Valeur biologique des protéides du jaune d'œuf; LAPORTA M., BUX G. et PICCOLI R. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 33-42). — La valeur biologique des protéides du jaune d'œuf chez le Rat est de 96, leur digestibilité vraie étant de 93 0/0.

J. ROCHE.

embryons de blé en proportions diverses; CERQUIGLINI S. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 43-58). — Le pain préparé à l'aide de farine contenant 2 0/0 de germe de blé est un aliment permettant la croissance du Rat de manière beaucoup plus satisfaisante que le pain de farine pure. Des résultats plus favorables encore sont obtenus quand la farine renferme 5 0/0 de germe de blé.

J. ROCHE.

L'huile de graines de tomates; PERRELLI S. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 214-220). — L'huile de graines de tomates est une source de vitamine E égale, sinon supérieure, à l'huile de germe de blé. Elle est exceptionnellement riche en acides gras non saturés (indice d'I:100 à 105).

J. ROCHE.

La vitamine C dans le lait de Femme, de Vache et de divers Mammifères; CIMMINO A. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 239-288). — Important travail d'ensemble sur la vitamine C dans le lait, avec une importante documentation. La teneur en vitamine C dans le lait fraîchement trait est de 27 mg. p. 1000 chez la Femme, 20 mg. chez la Vache, 45 mg. chez la Chèvre, 72 mg. chez l'Anesse et 95 mg. chez la Jument (valeurs moyennes). L'acide déhydroascorbique est pratiquement absent de ces laits, mais apparaît au cours de la pasteurisation à 63°, en même temps que le taux d'acide ascorbique diminue. Le lait pasteurisé livré à la consommation renferme en moyenne 5-6 mg. d'acide ascorbique par litre.

J. ROCHE.

Maïs et alimentation. Comportement du bilan azoté quotidien lors de la substitution de tous les aliments farineux par la polenta dans un régime mixte; JAVICOLI I. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 289-310). — Trois sujets normaux recevant uniquement de la polenta (préparation à base de farine de maïs) ont présenté une perte de poids et un bilan azoté négatif. Mais, si l'on substitue la polenta à leurs aliments glucidiques dans leur régime mixte habituel, cette substitution permet à la fois une augmentation de poids et une rétention azotée, laquelle démontre la valeur de la farine de maïs comme aliment protidique.

J. ROCHE.

La teneur en vitamine C du lait pasteurisé au moment de la consommation; STELLA G. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 311-320). — La pasteurisation du lait abaisse notablement sa teneur en acide ascorbique et son réchauffement l'appauvrit encore plus en vitamine C.

J. ROCHE.

Sur la valeur alimentaire du pain contenant des germes de blé comme aliment de réparation; CERQUIGLINI S. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 355-364). — La réparation des pertes de poids subies au cours du jeûne par le Rat s'opère beaucoup plus rapidement et plus complètement à l'aide de pain de farine de blé contenant 5 0/0 de germes qu'à partir de pain de farine pure.

J. ROCHE.

Valeur biologique alimentaire de la farine de fève pure ou mélangée à de la farine de blé; ORRU A. (*Quad. del. Nutrizione*, 1938, **5**, 461-516). — Les fèves ne constituent pas un aliment permettant à lui seul la croissance et le maintien du Rat, et cela grâce à l'insuffisance de leur teneur en sels et en vitamines. Quand on les complète par un mélange salin et des vitamines (beurre et jus de citron) elles deviennent un aliment couvrant de manière satisfaisante tous les besoins du Rat en croissance. L'addition de 10-20-30 0/0 de farine de fève à la farine de blé en augmente notablement la valeur alimentaire, car les protéides des fèves compensent certaines carences partielles en acides aminés des protéides du froment.

J. ROCHE.

Principes immédiats et composition des cendres des principales céréales africaines (*Triticum durum*, *Zea mais*, *Hordeum disticum*, *Sorghum aethiopicum*, *Eragrostis abyssinica*, *Penisetum typhoideum*, *Eleusine coracana*): FABRIANI G. (*Quad. del. Nutrizione*, 1939, **6**, 72-81).

Teneur en vitamines A et B₁ des noix, noisettes, amandes et arachides; DE CARO L. et FRANCESCHINI J. (*Quad. del. Nutrizione*, 1939, **6**, 82-86). — Les taux en vitamine A (U. I.) sont, par g., de 1,2 pour les noix, 3,6 pour les arachides, 4,4 pour les noisettes et 5,8 pour les amandes. On trouve par ailleurs, par g., les quantités suivantes de vitamines B₁ (U. I.) dans les mêmes fruits : 1, 4 ; 1,0 ; 1,4 et 0,6. J. ROCHE.

Valeur nutritive des produits dérivés du froment; PALMER N. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 853-858). — L'alimentation de Rats à l'aide de farine et de germe de Blé permet une croissance très satisfaisante et une longue survie ainsi que l'obtention de petits, à condition toutefois de ramener à 2 le rapport Ca/P par addition de Ca. Le lactate et le citrate de Ca sont plus actifs que le chlorure et le carbonate. Ces résultats montrent la haute valeur nutritive du Blé. La faible teneur en Ca peut être amendée par addition de lait au régime. Chez l'Homme, l'addition de légumes est nécessaire comme source d'acide ascorbique. Au contraire, l'addition de viande au régime riche en céréales aggrave le déséquilibre minéral. F. KAYSER.

Des conséquences possibles de l'efflorescence de l'acétate neutre de plomb officinal; FRANÇOIS M. et SEGUIN L. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, **29**, 241). — Ce sel perd toute son eau de cristallisation, 3 H₂O, dans l'air sec à la T ordinaire, en 7 jours, sans former d'hydrates intermédiaires. Pour les usages analytiques, en particulier, il faut employer l'acétate récemment cristallisé et essoré au papier, et non le sel complètement effleuré qui peut être carbonaté et ne donne plus de solution aqueuse limpide. P. PRÉCEPTIS.

Sur la constitution des dérivés puriques utilisés en médecine, à l'état dissous; PAUL W. (*Arch. d. Pharm.*, 1939, **277**, 105-116). — Etude de la dialyse des solutions de médicaments composés : théobromine-

salicylate de soude, théobromine-benzoate de soude, théobromine-acétate de soude. Les expériences ont montré qu'il n'y a pas, dans les solutions étudiées, de combinaison ou formation de complexes entre la théobromine et les sels de sodium considérés. M. KERNY.

Etude chromatographique des alcaloïdes de l'opium; LÉVI G. R. et CASTELLI F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1938, **68**, 459-470). — Mise au point de l'analyse chromatographique des alcaloïdes principaux de l'opium : morphine, codéine, narcotine et papavérine. On a employé comme absorbant un décolorant V A S de la société électrochimique de Caffaro du type des floridines. Par des essais chimiques et physiques, les auteurs ont pu démontrer la séparation nette en premier lieu de la morphine et en dernier lieu de la papavérine. La codéine et la narcotine sont adsorbées dans la couche intermédiaire sans séparation nette. La couche de morphine est visible à la lumière ordinaire et mieux à la lumière de Wood et celle de papavérine n'est visible nettement qu'à la lumière de Wood. M. MARQUIS.

Pharmacognose et pharmacodynamie de l'ouabaine (acokantérine); BULBRICH R. A., NICOLA O. F. F. et ACEVEDO H. J. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas*, La Plata, 1938, **13**, 7-45). — De nombreuses expériences effectuées sur des Chiens et des Pigeons montrent que l'ouabaine adsorbée par des lipides et en fine suspension dans un milieu aqueux légèrement hypertonique de $pH = 7,2$ possède un indice de toxicité 3,6 fois plus faible que celui de l'ouabaine pure. Le Cobaye a une tolérance considérable pour l'ouabaine en milieu humide. G. LAPLACE.

Préparation d'ergotines et leur dosage chimique et biologique; SOXOL J. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas*, La Plata, 1938, **13**, 77-110). — Etude pharmacologique des divers extraits hydroalcooliques ou aqueux d'ergot de seigle et, après une revue succincte des méthodes biologiques et colorimétriques existantes de dosage des principes actifs et de leurs inconvénients respectifs, mise au point d'une nouvelle méthode biologique de détermination de l'ergométrine par mesure de la contraction produite sur l'utérus du Cobaye femelle vierge dans un appareil approprié. G. LAPLACE.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Résistance de différents matériaux durant la filtration de lessives concentrées; SCHALDER R. et HENDRICH G. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 16). — Les matériaux essayés étaient : Verres déna poreux, plaques en carbure de silicium, porcelaines de la manufacture berlinoise, tissus en fils d'argent et autres matériaux artificiels. Les lessives de soude à la concentration de 50 à 60 0/0 ont été filtrées entre 90° et 160°. Tous ces matériaux résistent bien lorsque la température de la lessive ne dépasse pas 90°. G. MALFITANO.

Résistance de plaques poreuses de différentes matières à l'attaque des liqueurs alcalines dans les conditions de l'analyse chimique; BRINTZINGER H. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 16-18). — La concentration maximum des solutions de soude utilisables avec les matériaux filtrants cités dans l'article ci-dessus est 2 n. G. MALFITANO.

Indicateurs fluorescents. II; JENSEN A. K. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 50-51). — Description de quelques dérivés halogénés de la B. méthylaesculétine (6.7-dioxy-4-méthylcoumarine) : 8-chloro-7-oxy-4-méthylcoumarine (p_H : 5-7), 8-bromo-7-oxy-4-méthylcoumarine (p_H : 5-7), 6.8-dichloro-7-oxy-4-méthylcoumarine (p_H : 4-6) et 3.6.8-trichloro-7-oxy-4-méthylcoumarine (p_H : 3-5). E. CATTELAÏN.

Etude sur la volumétrie microchimique. I. Neutralisations et acidimétrie; ISHIZAKA O. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 16-17). — Relation mathématique entre la neutralisation et l'exposant de titrage de Bijerrum. (Français.) J. E. COURTOIS.

Sur l'analyse spectrale des solutions métalliques; JOLIBOIS P. et BOSSUET R. (*C. R.*, 1939, **209**, 91-93). — A l'aide du dispositif précédemment décrit (*Ibid.*, 1937, **204**, 1189), qui permet d'obtenir le spectre d'une étincelle éclatant à la surface d'une solution saline, on a étudié de nombreux sels métalliques. Les raies obtenues sont beaucoup moins nombreuses que celles des spectres d'arc ou d'étincelle condensée; elles correspondent à l'excitation de l'atome neutre et l'on a affaire en réalité à des spectres de flamme résultant de la combustion au-dessus de l'électrolyte du radical OH mis en liberté par le courant continu à haute tension. Le procédé permet non seulement l'analyse qualitative des solutions étudiées, mais une évaluation approximative de leur concentration. Y. MENAGER.

Les phénomènes physiques de la décharge de l'arc et leur importance dans l'analyse spectrale; ROLLWAGEN W. (*Spectrochim. Acta*, 1939, **1**, 66-81). — Le phénomène déterminant étant l'émission d'électrons à la cathode, on étudie l'équilibre thermique dans le domaine cathodique. On représente par un diagramme l'ionisation de différents éléments en fonction de la température. La tension d'ionisation détermine le rapport d'intensité des raies de tous les éléments présents. (Allemand.) J. LENOIR.

Analyse spectrographique quantitative d'alliages d'étain, de zinc, de magnésium, d'aluminium; Mc CLELLAND J. A. C. et KENNETH WHALLEY H. (*Spectrochim. Acta*, 1939, **1**, 21-30). — On emploie deux méthodes photométriques : à exposition variable,

et à exposition constante. Discussion de la valeur de ces méthodes : rapidité, possibilité d'application, exactitude et fidélité. Détails sur les alliages examinés et sur la méthode; choix des types, volatilité préférentielle de un ou plusieurs constituants, dimensions des électrodes. (Anglais.) J. LENOIR.

Sur une nouvelle utilisation de la spectroscopie d'émission pour la micro-analyse locale; SCHEIBE G. et MARTIN J. (*Spectrochim. Acta*, 1939, **1**, 47-65). — Description d'une méthode permettant de déterminer point par point la composition d'un alliage, en provoquant des étincelles successives en de nombreux points de la surface. La portion de surface intéressée par chaque étincelle ne dépasse pas 0,02 mm. de diamètre. On procède par déplacements concomitants de l'échantillon devant la fente du spectrographe et de la plaque photographique. Application à des alliages d'Al pour déterminer la présence locale de Si, Fe, Mg, Mn, etc... (Allemand.) J. LENOIR.

Etalonnage des solutions fortement oxydantes avec de l'iodure de potassium par la méthode à l'acétone; KOLTHOFF I. M. et LAITINEN H. A. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1690-1691). — Les auteurs ont mis au point la méthode de Berg utilisant une solution titrée de IK comme étalon primaire. Ils ont titré ainsi des solutions 0,1 n MnO_4K et 0,1 n de SO_4Ce_2 , mais en n'employant que des solutions dont l'acidité ne dépassait pas 0,9 n. Dans le cas de solutions oxydantes 0,01 n, les résultats sont de 0,8 à 1 0/0 trop faibles; cela tient à une réduction de l'oxydant par l'acétone et de l'iodacétone à la fin du titrage. M^{me} M. E. RUMPF.

Sur les théories des indicateurs d'adsorption; CHANDHURY S. G. et INDRAN M. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 80-88). — Mesure des vitesses de cataphorèse des halogénures d'argent en présence et en l'absence d'indicateurs colorés dans des conditions rigoureuses de titrage. Les résultats obtenus ne s'accordent pas avec la théorie des indicateurs d'adsorption proposée par Fajans et Kolthoff. M. GRANDPERRIN.

Une solution tampon universelle améliorée; JOHNSON W. C. et LINDSEY A. J. (*Analyst*, 1939, **64**, 490-492). — Les compositions de solutions tampons universelles ont déjà été données par différents auteurs. Pridaux (*Proc. Roy. Soc.*, 1916, **96 A**, 463), Michaélis (*Biochem. Z.*, 1931, **234**, 139), Britton et Robinson (*J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1456). La meilleure semble être celle de Britton et Robinson (ClH-acide citrique- PO_4H_2K -véronal- BO_2H). Les auteurs proposent la formule suivante (acide diéthylbarbiturique, acide citrique- PO_4H_2K - BO_2H). Cette solution tampon modifiée permet d'obtenir des solutions de p_H voisins stables et sûrs.

P. CHABRIER.

Amplificateur périodique pour titrages électrométriques différentiels; BAKER H. H. et MÜLLER R. H. (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 187-196). — Dispositif de mesure pour titrages électrométriques; application au dosage de l'oxalate de cérium, à la détermination des potentiels d'oxydo-réduction et à des dosages par formation de précipités.

A. MORETTE.

Etudes potentiométriques des réactions d'oxy-

do-réduction. V. Oxydation par le chlorate de potassium; SINGH B. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 95-99). — Titrages potentiométriques du bromate, iodate, permanganate et bichromate de K, à l'aide des électrodes platine-calomel : un poids connu de chaque substance étant mélangé avec un excès de IK en présence de ClH (concentration $> 5n$) et l'excès de IK titré par une solution étalon de ClO_3K , à 10° et en atmosphère de CO_2 .
M. GRANDPERRIN.

Contribution à la manipulation de petites quantités de précipités; DONAU J. (*Mikrochemie, Microchim. Acta*, 1939, **27**, 188-194). — Utilisation comme micro-filtre de mousse de Pt comprimée. Comme vase à précipitation, lors du traitement de petites quantités de liquides, utilisation d'une petite capsule plate faite d'une feuille de Pt placée dans le filtre et tarée avec lui.
E. CATTELAÏN.

Appareil à filtrer simple pour filtration et lavage de précipités sur le porte-objet; JURANY H. (*Mikrochemie, Microchim. Acta*, 1939, **27**, 185-188). — Micro-filtre basé sur le même principe que l'Erlenmeyer à filtrer dans le vide (macrométhode) permettant de filtrer et laver les précipités sur le porte-objet en vue de réactions ultérieures.
E. CATTELAÏN.

Pièce complémentaire pour éviter le retour de la prise d'essai dans l'appareil micro-Kjeldahl de Parnas-Wagner; LINDAHL P. E. (*Mikrochemie, Microchim. Acta*, 1939, **27**, 195-196). — Dispositif rendant possible, pendant la distillation à la vapeur d'eau, l'égalisation de la pression, permettant ainsi d'éviter le retour de la prise d'essai pendant la distillation.
E. CATTELAÏN.

Contribution à l'analyse minérale à la touche; FEIGL F. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 471). — Description d'un certain nombre de réactions qui permettent de caractériser des composés par la méthode à la touche : recherche de W par la diphenyline, de Ca par l'osazone de l'acide dioxytartrique, de Na par l'acétate d'uranyle, de l'hydrazine par l'aldéhyde salicylique, de l'hydroxylamine par l'aldéhyde salicylique et $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, de l'acide azo-hydrique par formation de Ag ou d'azoture de Fe, des ferrocyanures par l'acétate d'uranyle, des ferricyanures par la benzidine, des chlorates et periodates par formation d'un phosphate de Mn^{+++} et des sulfates par CO_3Ba et la phénolphtaléine. (Allemand.)
M. MARQUIS.

Emploi de la pile de concentration dans l'analyse quantitative. II. Le dosage du fluor; LOW C. W. JR et PRYDE E. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2237-2246). — Les auteurs utilisent une pile de concentration avec comme électrode le système $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ Pt qui est utilisable à cause de la formation du complexe F_6FeNa_3 . On peut ainsi titrer le fluor rapidement et avec précision. La méthode est applicable quand la quantité du fluorure est de 0,2 à 60 mg./litre sur un échantillon de 5 cm^2 . On montre comment la méthode peut être appliquée au dosage de F dans les eaux et les roches.
M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Réactions colorées du chlore, de l'ozone et des hypochlorites avec la base « méthane »; MASTERMAN. (*Analyst*, 1939, **64**, 492-499). — L'auteur étudie les colorations données par le Cl_2O_3 et les hypochlorites préparés par voie électrolytique ou par voie chimique avec la base « méthane » (4,4-tétraméthyl-diaminodiphenylméthane). Chacun de ces corps donne une gamme de colorations différentes et caractéristiques. Les hypochlorites préparés par voie électrolytique fournissent des teintes différentes des hypochlorites obtenus chimiquement, d'autre part ces derniers déco-

lorent moins rapidement la fluoescéine. L'auteur suggère que ces différences entre les hypochlorites d'origine différente peuvent être dus à la présence de O_3 dans les hypochlorites électrolytiques.
P. CHABRIER.

Remarques sur les tests de pureté de l'iodate d'argent solide préparé pour le dosage des chlorures; SENDROY J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 483-485). — IO_3Ag utilisé dans la méthode de dosage des chlorures proposée antérieurement par l'auteur (*Id.*, *Ibid.*, 1937, **120**, 335, 405, 419) doit être très pur et en particulier exempt de IO_3K qu'on peut caractériser par des mesures de solubilité ou par utilisation d'une solution titrée de chlorure.
R. TRUHAUT.

Détermination de l'oxygène dans les métaux; BAKER W. A. (*J. Inst. Metals*, 1939, **65**, 365). — Dosage de l'oxygène dans les métaux par chauffage dans un courant d'hydrogène pur et pesée de l'eau ainsi formée. Application à l'analyse d'échantillons de cuivre, de plomb et d'alliages pour souder.
A. MORETTE.

La détermination quantitative de l'eau oxygénée et du persulfate présents dans une même solution; VAN DER MEULEN J. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 553-558). — La méthode de dosage de O_2H_2 et de $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ présents dans la même solution qui consiste à titrer directement O_2H_2 par MnO_4K donne toujours des résultats trop faibles car le sel de Mn accélère catalytiquement la réaction : $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{SO}_4\text{KH} + \text{O}_2$. La méthode de Mudlagiry Nazak (*J. Indian Chem. Soc.*, 1931, **8**, 535) ainsi que celle de Skrabal et Vacek (*Osterr. Chem. Ztg.*, 1910, **13**, 27) donnent de bons résultats. L'auteur préconise la méthode suivante : O_2H_2 est décomposée par l'acide osmique et éliminée ainsi de la solution sans destruction du persulfate. Le persulfate est alors dosé par acidimétrie ou par la méthode au sulfate ferreux et MnO_4K . On détermine en même temps le pouvoir oxydant total ($\text{O}_2\text{H}_2 + \text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$) de la solution par la méthode au sulfate ferreux et MnO_4K . (Allemand.)
M. MARQUIS.

Emploi de l'appareil de Grote-Kreteler dans l'analyse quantitative du soufre et des halogènes; WARZSCHMITT B. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 33-34). — L'auteur a modifié l'appareil susmentionné et il en recommande l'emploi pour le dosage des halogènes du S et de C, Se et Hg.
M. CATOIRE.

Dosage du soufre dans les cendres carbonées contenant du titane. Contribution à la précipitation du sulfate de baryum en présence des sels de titane; ULLRICH F. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 10-17). — 1° Dans le dosage de S (cendres renfermant $\text{C} + \text{S} + \text{Ti}$) il est nécessaire, avant la précipitation de SO_4Ba , de séparer l'acide titanique et (Ti_2O_3) avec NH_3 , afin que, par suite de l'hydrolyse de Cl_4Ti , le précipité de SO_4Ba ne renferme pas d'acide métatitanique; 2° Suivant l'acidité du milieu, on obtient des résultats trop élevés ou trop faibles dans le dosage de SO_4H_2 avec Cl_2Ba en présence de Cl_4Ti , SO_4Ba pouvant contenir TiO_2 ou au contraire passer à l'état colloïdal à travers le filtre.
E. CATTELAÏN.

Sur les précipitations quantitatives dans des solutions concentrées. VI; NJEGOVAN V. et MARJANOVIC V. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 109-118). — Résultats confirmant les précédentes conclusions de l'auteur : il est possible de précipiter quantitativement SO_4Ba dans des solutions très concentrées, même en présence de sels ammoniacaux.
E. CATTELAÏN.

Sur un emploi pratique dans l'analyse chimique de quelques réactions d'addition de l'al-

déhyde formique. I. Recherche de quelques acides en présence de certains autres. II. Séparation quantitative des sulfures, sulfates, hyposulfites et sulfites; HEMMELER A. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**, 419-427). — En se basant sur certaines réactions d'addition de l'aldéhyde formique: formation d'un composé d'addition avec les hyposulfites en milieu acide, avec les bisulfites et les sulfites, avec CNH , l'auteur donne des procédés permettant de rechercher SO_4H_2 , PO_4H_3 , NO_3H , NO_2H , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ en présence de $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, ClH en présence de $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, IH et BrH en présence de SO_3H_2 , CNH en présence de CNSH , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_2$, CO_3H_2 en présence de SO_3H_2 et de $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ainsi que SH_2 , SO_4H_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ et SO_3H_2 présents ensemble dans une solution. L'auteur décrit aussi une méthode de séparation quantitative des sulfures, sulfates, hyposulfites et sulfites. M. MARQUIS.

Dosage rapide de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique en présence l'un de l'autre par centralisation et conductimétrie; SANDERA K. et SOMMER E. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 265-268). — Un volume connu du mélange $\text{ClH} + \text{SO}_4\text{H}_2$ est additionné d'une solution de $(\text{HO})_2\text{Ba}$ 0,10 n jusqu'à virage de la phénylphthaléine, on complète ensuite à 100 cm^3 avec de l'eau distillée; on détermine ensuite par conductimétrie la teneur en Cl_2Ba et par suite en ClH . Calcul de la teneur en SO_4H_2 par différence entre les 2 dosages.

E. CATTELAÏN.

Nouveau dosage conductimétrique de l'acide sélénieux avec l'ion argent; BIJAN-TILICI R. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 47-49). — Addition, à la solution de SeO_3Na_2 ou de SeO_3H_2 , d'une solution de CO_3HNa 0,5 m afin d'obtenir un $p_{\text{H}} = 9$. Titration avec une solution de NO_3Ag 0,5 m; la conductibilité augmente dès que le point d'équivalence est atteint.

E. CATTELAÏN.

Sur l'indice d'iode des eaux fluviales; KOHOUT M. (*Chemická Listy*, 1939, **33**, 129-130). — Pour déceler la présence des nitrites dans l'eau fluviale, l'auteur décrit son procédé de détermination de l'indice d'iode par le titrage au moyen de l'iode en présence de bicarbonate de potassium. La réaction n'est pas spécifique pour les nitrites, mais, d'après les recherches effectuées jusqu'à présent, la quantité de nitrites, évaluée par cette méthode dans l'eau des rivières au bord desquelles il n'y a pas d'industrie de cellulose, est très faible. L'eau de source ne donne pas de réaction positive.

Recherche rapide des nitrites dans l'eau; HAMACKOVA J. (*Chemická Listy*, 1939, **33**, 128-129). — La recherche est effectuée de la façon suivante: à 100 cm^3 d'eau on ajoute 1 cm^3 d'une solution rouge de méthyle (0,01 g. dans 1000 cm^3), on acidule légèrement avec ClH à l'ébullition. Si l'eau ne se décolore pas, on admet qu'un litre d'eau contient moins de 0,03 μg . de N_2 sous forme de nitrites.

Une nouvelle méthode d'attaque du ferrophosphore; ANADRAT O. et VCELAK V. (*Chemická Listy*, 1939, **33**, 134-137). — Description d'une nouvelle méthode d'attaque du ferrophosphore pour préparer une solution destinée au dosage du phosphore. L'échantillon de ferrophosphore est traité à l'ébullition par SO_4H_2 concentré; il se produit du sulfate ferrique cristallisé et le phosphore se transforme quantitativement en acide phosphorique. En diluant la solution et chauffant légèrement, le sulfate ferrique passe dans le liquide. Après dilution jusqu'à un certain volume, on filtre pour séparer l'acide silicique et on dose le phosphore dans une partie aliquote du filtrat à l'état de phosphomolybdate.

Le réactif ferro-molybdique pour la recherche de petites quantités d'acides phosphorique, silicique, arsénique et arsénieux; VAN DER MEULEN J. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 841-846). — Le réactif ferro-molybdique est préparé de la façon suivante: 20 cm^3 d'une solution de molybdate de Na ($242 \text{ g. MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ dans 1000 $\text{cm}^3 \text{ OH}_2$), sont étendus à 900 cm^3 avec OH_2 et on y verse peu à peu en agitant 40 cm^3 d'une solution n/10 de SO_4Fe (27,8 g. $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{OH}_2$ dans 1000 $\text{cm}^3 \text{ OH}_2$) et en même temps n en SO_4H_2 . On obtient une solution incolore que l'on étend à 1000 cm^3 . Ce réactif donne avec des petites quantités de PO_4H_3 , de AsO_3H_3 ou de AsO_4H_3 en présence de fluorure une coloration bleue. Il réagit avec l'acide silicique en l'absence de fluorure. Si on traite l'acide silicique par une solution de fluorure et un acide minéral, il se forme un complexe qui ne réagit plus avec le réactif ferro-molybdique. L'acide pyrophosphorique ne donne aucune réaction avec ce réactif. Une solution très étendue d'acide silico-molybdique mélangée avec une solution de SO_4Fe très faiblement acide est un réactif très sensible de l'acide pyrophosphorique (coloration bleue). Il ne donne aucune réaction avec PO_4H_3 , AsO_4H_3 , AsO_3H_3 et l'acide silicique. (Allemand.)

M. MARQUIS.

Dosage titrimétrique de l'acide phosphorique d'après la méthode de N. v. Lorenz, avec emploi de la filtration par suction. Récupération des résidus de molybdène; GISISGER L. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 17-24). — La méthode de von Lorenz pour le dosage volumétrique de PO_4H_3 n'est pratiquement utilisable que si l'on procède à la récupération des résidus du Mo.

E. CATTELAÏN.

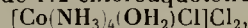
Dosage de l'acide phosphorique dans les scorias Thomas; SPENGLER W. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 161-168). — 1° Le dosage de PO_4H_3 total d'après la méthode au molybdate en tenant compte du volume du précipité de SO_4Ca donne des résultats satisfaisants; la méthode au citrate de Mg fournit des résultats trop faibles. 2° On peut doser PO_4H_3 soluble dans l'acide citrique, avec exactitude, sans séparer SiO_2 , par la méthode au molybdate. La méthode au citrate ferrique donne rapidement des résultats satisfaisants.

E. CATTELAÏN.

Dosage de l'acide phosphorique dans les superphosphates; SPENGLER W. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 169-176). — Résultats exacts si l'on utilise la méthode au molybdate de von Lorenz modifiée par l'auteur ou celle au citrate de Mg.

E. CATTELAÏN.

Etudes sur l'application de sels de cations complexes à la caractérisation microscopique d'anions; YANOWSKI L. K. et HYNES W. A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1939, **27**, 161-164). — Le cobaltichlorure de 1.2-chloroammonotétramine



fournit, avec les ions pyro- et orthophosphoriques, des produits de réaction bien cristallisés et caractéristiques; la forme des cristaux est fonction du p_{H} avec la solution.

E. CATTELAÏN.

Séparation du tantal et du niobium; WIRTZ H. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 6-9). — Principe: 1° détermination gravimétrique de la somme $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (fusion avec SO_4KH); 2° Reprise par l'eau chaude (contenant $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$) du résidu, puis addition à la solution légèrement ammoniacale (addition de NH_3 diluée en présence de bleu de bromophénol jusqu'à coloration pourpre) d'une solution aqueuse de tannin à 2 0/0 et d'un excès de ClNH_4 : Ta est entièrement précipité; calcination du précipité après lavage (solution de ClNH_4 à 2 0/0), dessiccation et pesé de Ta_2O_5 . Ce dernier renferme une petite quantité de Nb_2O_5 que

l'on détermine avec une solution titrée de MnO_4K après réduction avec Zn amalgamé (réducteur de JONES).

E. CATTELAÏN.

Réactions microscristallines très sensibles du bismuth et de l'antimoine libres ou combinés; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1939, p. 65). — L'addition de 1 goutte de solution alcoolique d'I à 10 0/0, à quelques parcelles de Bi, donne sur lame, après évaporation à chaud, un feutrage d'aiguilles microscristallines, presque noires, mélangées de rhombes et de sphérules (hexaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux); ces éléments sont formés de I_3Bi et prennent une couleur orangée puis jaune citron par les vapeurs de NH_3 (sel de Rammelsberg : $I_3Bi \cdot 3NH_3$). On revient à des aiguilles brunes de I_3Bi par action de vapeurs de ClH . Dans les mêmes conditions Sb donne I_3Sb formé de rhombes aigus jaunes ou orangés et de petits hexaèdres. Ce résidu orangé devient blanc par NH_3 et redevient rougeâtre par les vapeurs de ClH . Si Bi est combiné, on le transforme d'abord, sur lame, en Cl_3Bi par 1 goutte ClH , on évapore à sec et on traite le résidu par 1 goutte de teinture d'I. Avec une solution de IH le traitement par ClH est inutile. Même méthode pour Sb.

P. PRÉCEPTIS.

Monogramme pour le titrage des carbonates; ARBATSKY L. W. (*Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 261-264). — Monogramme pour le titrage des carbonates en présence de phénolphthaléine et d' α -naphtholphtaléine.

E. CATTELAÏN.

Titrage des carbonates suivant Warder avec emploi d'un liquide protecteur; CUTA F. et KAMEN F. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, 11, 77-84). — Le dosage volumétrique des carbonates alcalins suivant la réaction $CO_3'' + H \rightleftharpoons HCO_3'$ a été effectué de la façon suivante : le carbonate est pesé dans un cylindre à colorimétrie de 100 cm^3 de capacité, dissous dans 40 cm^3 H_2O bouilli, additionné de l'indicateur choisi et recouvert d'une couche de C_6H_6 ou d'essence de 4 à 5 cm^3 . La pointe de la burette à l'aide de laquelle on verse ClH 0,1 n plonge dans le liquide. Le mélange est réalisé par un agitateur à boule montant et descendant dans la colonne de liquide. Pour reconnaître la fin du titrage, on a comparé la solution à titrer avec une solution de CO_3KH de même concentration. On peut prendre comme indicateur : la phénolphthaléine, le rouge de crésol et la crésolphthaléine, mais le plus sensible est l'indicateur de Simpson (mélange de solutions de bleu de thymol et de rouge de crésol dans le rapport de 1 à 6). L'erreur moyenne de cette méthode est de $\pm 0,02$ 0/0. En présence de CO_3KH , le dosage du carbonate est moins précis. (Français.)

M. MARQUIS.

Nouvelle méthode de détermination quantitative de l'oxyde de carbone; VENTUROLI G. (*Boll. Chim. Farm.*, 1939, 78, 1-4). — On fait passer le gaz renfermant de l'oxyde de carbone dans une quantité connue d'une solution titrée de MnO_4K . L'oxyde de carbone est oxydé. On titre l'excès de MnO_4K .

G. VIEL.

Dosage volumétrique du titane dans ses minerais et dans le ferrotitane; WINTERSTEIN C. (*Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 81-91). — *Principe* : Réduction de Cl_4Ti à l'état de Cl_3Ti par Zn amalgamé et titrage du sel titaneux en solution chlorhydrique avec une solution titrée de Cl_3Fe en présence de $SCNK$ comme indicateur.

E. CATTELAÏN.

Analyse potentiométrique du ferrotitane; BRINTZINGER H. et ROST B. (*Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 1-4). — *Principe* : Titrage potentiométrique de la solution de ferrotitane en milieu sulfurique ou chlorhydrique et en présence de $SO_4(NH_4)_2$ avec une solution de SO_4Cr ou de Cl_2Cr 0,10 n, à chaud et en atmosphère

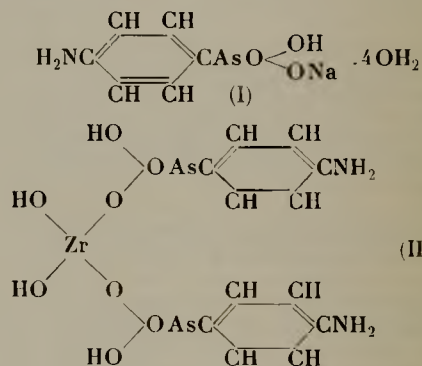
de CO_2 : on observe 2 chutes de potentiel, l'une correspondant à la réduction quantitative de Fe^{III} en Fe^{II} , l'autre à celle de Ti^{IV} en Ti^{III} .

E. CATTELAÏN.

Analyse potentiométrique du ferrovanadium; BRINTZINGER H. et ROST B. (*Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 4-6). — *Principe* : Titrage potentiométrique de la solution sulfurique de ferrovanadium avec une solution de SO_4Cr ou de Cl_2Cr 0,10 n, à chaud et en atmosphère de CO_2 : on observe 2 chutes de potentiel, l'une correspondant à la réduction quantitative de Fe^{III} en Fe^{II} , l'autre à celle de V^{IV} en V^{III} .

E. CATTELAÏN.

Dosage pondéral du zirconium au moyen de l'atoxyle; CHANDELLE R. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, 48, 12-31). — Les solutions de Zr fournissent avec le para-aminophénylarsinate sodique ou atoxyle (I) un précipité blanc volumineux qui floccule parfaitement à l'ébullition. La réaction, très sensible, permet d'identifier Zr dans des solutions au titre de 0,00000075 g. La méthode de dosage consiste à faire la précipitation en solution ClH n et à transformer le précipité, qui est du para-aminophénylarsinate basique de Zr (II) par calcination en ZrO_2 pur. La séparation quantitative de Zr s'effectue aussi bien en présence de Zn, Mn, Ni, CO, Al, Cu, Ca, Mg et Cr, mais Ti et Fe doivent être éliminés des solutions avant le dosage.



Y. MENAGER.

Liste de microméthodes pour le dosage du calcium et des phosphates; MANLY R. S. (*Mikrochemie-Microchim. Acta*, 1939, 27, 145-453). — Renseignements bibliographiques concernant 53 microméthodes proposées pour doser moins de 1 mg. de Ca ou de P.

E. CATTELAÏN.

Observations sur le « Abfunkeffekt » dans l'analyse spectrale des alliages d'aluminium; KAISER H. (*Spectrochim. Acta*, 1939, 1, 1-20). — Le « Abfunkeffekt » est un changement momentané de répartition de clarté que l'on constate dans les spectres des métaux, sous l'influence de la décharge électrique utilisée. Ce phénomène plutôt gênant, qui est dû à un changement d'état à la surface des électrodes, peut être mis à profit dans de nouvelles méthodes d'analyse. Etude des facteurs influents. Application à l'appréciation de la teneur de Al en Mg. Comparaison des raies des spectres d'arc et d'étincelle. (Allemand.)

J. LENOIR.

Etude de la réaction « aluminium-alizarine » en microchimie et application à la recherche du cathion aluminium; CHIODI O. R. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 4937, 12, 117-119). — Placer dans un tube à essai la solution à étudier, ajouter 2 gouttes de la solution alcoolique à 0,1 0/0 d'alizarine, puis de l'ammoniaque concentrée jusqu'à réaction alcaline. Agiter et laisser reposer 15 minutes, ajouter CH_3CO_2H

lieu de réaliser pour obtenir des résultats satisfaisants.

E. CATTELAÏN.

Considérations sur le dosage du tungstène; LAMBIE D. A. (*Analyst.*, 1939, **64**, 481-490). — W dominant facilement des complexes est un élément difficile à doser. Sa séparation d'avec Mo s'effectue en précipitant ce dernier sous forme de sulfure d'une solution de tartrate. W passe en solution. Pour doser W on élimine l'acide tartrique par chauffage de la solution avec NO_3H et SO_3H_2 . W en solution acide renfermant SO_4Na_2 peut être précipité par les acides minéraux, le nitrate mercurieux, les bases organiques ou les alcaloïdes, le tannin et la cinchonine. L'auteur a fait une étude critique de ces différents moyens de précipitation. Les acides minéraux, le nitrate mercurieux, les bases organiques et les alcaloïdes conduisent à des résultats erronés. La méthode au tannin cinchonine de Schœler et Tahn fournit rapidement à des résultats précis. On décrit cette méthode et on la modifie.

P. CHABRIER.

Dosage du tungstène au moyen de vanillidène, benzidine; HOVORKA V. (*Chemické Listy*, 1939, **33**-212-2 6). — Voir *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, **10**.

Sur la précipitation de l'étain en liqueur alcaline par de l'eau de brome; KROKOWSKI T. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 105-109). — Précipitation d'acide α -stannique; filtration et lavages faciles. Possibilité de précipiter Sn en présence de petites quantités d'acide oxalique. La méthode n'est pas applicable pour séparer Sn d'avec Sb.

E. CATTELAÏN.

Séparation de l'uranium d'avec le manganèse le zinc, le calcium, le strontium, le baryum et le magnésium au moyen de l'isatine β -oxime; HOVORKA V. et VORISEK J. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 128-145). — La méthode à l'isatoxime se prête très bien à la séparation de l'uranium non seulement dans les mélanges simples avec Mn, Zn, Mg, Ca, Sr et Ba mais encore dans les mélanges où tous ces métaux sont présents à la fois. Si pour tamponner le mélange réactionnel, on se sert d'hexaméthylène-tétramine à la place de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, on peut même arriver à séparer l'uranium des métaux alcalins. Pour la séparation de l'uranium, on opère de la façon suivante: une solution d'azotate, ou d'acétate d'uranyle renfermant de 0,0009 g. jusqu'à 0,2423 g. d'uranium dans 50-100 cm^3 à côté des azotates (acétates ou chlorures) des autres métaux (Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Ba) est chauffée à l'ébullition, puis additionnée d'un excès de solution d'isatoxime à 1 0/0 dans l'alcool à 50 0/0 (6 à 60 cm^3). On ajoute ensuite lentement et en agitant un excès (de 5 cm^3 jusqu'à 15 cm^3) d'une solution froide de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$. Le mélange renfermant le précipité jaune orangé d'isatoxime d'uranyle est abandonné 3 heures à la température ordinaire. Le précipité est recueilli sur filtre, lavé avec 100-150 cm^3 de solution diluée chaude d'isatoxime (25 cm^3 dans 500 cm^3 OH_2), séché et calciné. U_3O_8 obtenu est pesé. Les résultats obtenus en présence des différents métaux et de mélanges de ceux-ci sont donnés dans le mémoire.

(Français.)

M. MARQUIS.

Mesure du temps géologique par l'analyse de la monazite. I. Dosage du plomb et du thorium; KROUPA E. (*Mikrochemie, Mikrochim. Acta*, 1939, **27**, 165-175). — Description très détaillée d'une méthode basée sur la séparation de Pb à l'état de SO_4Pb et de Th à l'état de ThO_2 .

E. CATTELAÏN.

Contribution à la chimie analytique et à la microchimie du thallium; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharmacie de Bordeaux*, 1939, **77**, 193-202). — Etude critique des réactions proposées pour caractériser l'ion Tl .

E. CATTELAÏN.

Recherche microchimique à la touche des ions Ag^+ , Hg^{++} , Tl^+ , Pb^{++} et W; MICHELETTI L. A. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 1937, **12**, 97-102). — Mise au point d'une recherche microchimique à la touche des ions Ag^+ en présence de Hg^{++} et de Pb^{++} par précipitations répétées par ClH et formation d'un complexe avec le réactif de Feigl et NO_3H ; de Hg^+ en présence de Ag^+ par oxydation à l'eau de brome et formation d'une couleur violacée par NO_3H , PO_4Na_2 et la diphenyl-carbazone alcoolique; de Ag en présence de Hg^+ , Tl^+ , Pb^{++} et W; et enfin de Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pb^{++} en présence de W.

G. LAPLACE.

Caractérisation du mercure par formation d'un anneau d'iodure mercurique; CAMBAR R. (*Bull. Soc. Pharmacie de Bordeaux*, 1939, **77**, 207-215). — Méthode permettant de caractériser jusqu'à 0,030 mg. de Hg.

E. CATTELAÏN.

Diméthylamino et diéthylamino-phényl-imino-camphe. Réactifs du mercure; SINGH M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 401). — Le diméthylamino-phényl-imino-camphe donne une coloration rouge pourpre avec les sels mercuriques; le dérivé diéthylé donne une coloration violet intense avec Hg^+ et Hg^{++} , disparaissant par un courant de O_2 et réapparaissant par addition de réactif; les sels de Pb, Cu, Ni, Co, Fe, Ca, Ba, Cd, Mn, Mg ne donnent pas cette réaction; ceux de Bi et Ag fournissent une faible coloration rose en même temps qu'un précipité blanc. Les réactions à la touche, sur papier imprégné d'une solution à 0,5 0/0 de ces réactifs sont sensibles pour une dilution Cl_2Hg au 1/50.000; la tache rose produite disparaît sous l'action des vapeurs de NH_3 ; une solution de NO_3Hg donne une tache blanche entourée d'un anneau rose devenant noir par action de NH_3 .

M. GRANDPERRIN.

L'urobiline dans l'identification de traces de cuivre et de mercure; SAGASTUME C. A. et OLIVA V. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 1937, **12**, 43-45). — A 0,5 cm^3 de la solution aqueuse de sel de Cu ou de Hg diluée, placés dans un tube très étroit, ajouter 0,15 cm^3 d'urobiline au 1/10.000 dans l'alcool. Dans un autre tube semblable placer 0,5 cm^3 d'eau distillée et 0,15 cm^3 de la solution d'urobiline. Lorsque la teinte rosée apparaît, suivre la réaction en ajoutant de l'urobiline aux deux tubes jusqu'à ce que la couleur tourne à l'orangé. Ajouter alors 0,1 cm^3 de chloroforme dans chaque tube, agiter et laisser reposer. Dans la couche chloroformique on apprécie beaucoup mieux la couleur rose de la réaction. On peut ainsi déceler des concentrations de 1/10.000 de sels de Cu ou de Hg, et, en l'absence de l'un des deux, la réaction est spécifique pour l'autre.

G. LAPLACE.

La détection de traces de cuivre à l'aide de l'électrode d'antimoine; PERLEY G. A. (*Trans. amer. Electrochem. Soc.*, 1939, **76**, 131-146). — On décrit une méthode colorimétrique pour la recherche des traces d'ion Cu. On introduit l'électrode de Sb dans la solution où l'on veut chercher Cu. Les traces de Cu présent sont précipitées par déplacement sur Sb. On place alors l'extrémité cuivrée de l'électrode sur un papier filtre supporté par une plaque de Ni formant cathode et humecté par deux gouttes d'une solution à 25 0/0 de NO_3Na et une goutte d'une solution à 0,1 0/0 de diéthylidithiocarbamate. On utilise un courant de 20 milliampères qui fait passer Cu en solution, en produisant une tache brune sur le papier-filtre. On compare la tache à une série de taches standard.

G. LAPLACE.

Caractérisation des traces de cuivre; HEYMAN E. et LUCY T. KERLEY (*Analyst.*, 1939, **64**, 502-503). — Les auteurs étudiant les propriétés de couches minces

d'acide oléique à la surface de l'eau observèrent une coloration bleue lorsque l'eau utilisée avait été conservée dans des récipients en Cu. Cette coloration était due aux quantités infinitésimales de Cu contenu dans l'eau. Le Co, Ni, Cu, Mn ne donnent pas cette réaction qui peut servir à caractériser les traces de Cu.

P. CHABRIER.

Dosage iodométrique du cuivre en solution nitrique; KUHNEL HAGEN S. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 26-30). — Dissolution à chaud de l'alliage dans NO_2H , et chauffage jusqu'à disparition de vapeurs nitreuses, puis additions successives d'une solution d'énommée « diluant » par l'auteur et renfermant $(\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{urée} + \text{NO}_3\text{H}$, d'une solution de SCNK à 10 0/0 et d'une solution de IK à 1 0/0, puis titrage de I libéré avec une solution titrée de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ en présence d'empois d'amidon.

E. CATTELAÏN.

Nouvelles réactions à la touche de quelques ions; *Mikrochemie, Mikrochim, Acta*, 1939, **27**, 180-184). — 4° Ag: anneau brun avec le benzopurpurine 4 B; caractérisation de 0,03 mg. Ag; 2° Pb: anneau rouge violet foncé avec le bleu de bromophénol; caractérisation de 0,025 mg. Pb; 3° Hg^I: anneau violet rougeâtre avec le benzopurpurine 4 B et tache brun rougeâtre avec le bleu de bromophénol; caractérisation de 0,04 mg. (benzopurpurine 4 B) et 0,015 mg. (bleu de bromophénol) Hg^I; 4° Hg^{II}: anneau violet bleuâtre avec le benzopurpurine 4 B et tache jaune âcre avec le bleu de bromophénol; caractérisation de 0,025 mg. (benzopurpurine 4 B) et 0,025 mg. (bleu de bromophénol) Hg^{II}; 5° U: anneau brun clair avec le benzopurpurine 4 B et brun rougeâtre avec le bleu de bromophénol; caractérisation de 0,035 (benzopurpurine 4 B) et 0,035 mg. (bleu de bromophénol) U; 6° Al: tache brun rougeâtre avec le benzopurpurine 4 B; caractérisation de 0,005 mg. Al.

E. CATTELAÏN.

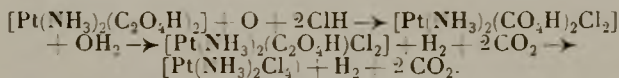
Sur la détermination iodométrique de l'or; BRÜLL L. et GRIEF F. (*Ann. Chim. Appl.*, 1938, **28**, 536-541). — En faisant réagir IK sur Cl₂Au, on voit que la quantité de I₂ mise en liberté par un atome-gramme d'or correspond à un atome-gramme d'iode. La réaction a donc lieu suivant l'équation :



Il a été impossible d'isoler le complexe $[\text{AuI}_4]\text{Au}$ de la solution au moyen d'éther dans lequel il est soluble car il est trop peu stable. Le titrage iodométrique de l'or ne donne de bons résultats que si la solution ne renferme pas plus de 1 à 2 mg. d'or. M. MARQUIS.

Sur le titrage potentiométrique de composés complexes à plusieurs composants oxydables; GRINBERG D. A. et RIABTCHIKOV D. I. (*J. Chim. Phys.*

Russe, 1938, **12**, 59-68). — Les auteurs ont étudié, à l'aide de titrages potentiométriques de complexes oxaliques de Pt⁺⁺ par BrO_3K à divers pH et à diverses températures, le mécanisme de l'oxydation de ces complexes. Celle-ci se produit généralement par étapes: d'abord les ions Pt⁺⁺ sont oxydés, ensuite les groupes oxaliques. Ainsi, par exemple :



La courbe potentiométrique présente 3 points d'inflexion correspondant aux 3 étapes de l'oxydation.

M. HAÏSSINSKY.

Contribution à l'étude analytique des platocyanures; ETIENNE H. et DE RASSENFOSSÉ A. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47**, 818-822). — Les essais de dosage du radical PtCN_4 dans les complexes par déplacement, chloruration, calcination, fusion sulfurante, ayant tous donné lieu à des pertes en Pt très notables, les auteurs ont employé une méthode simple qui consiste à transformer le complexe en platocyanure d'argent $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Ag}_2$ insoluble et à titrer l'excès de NO_3Ag au sulfocyanure en présence d'alun ferrique; la précision est satisfaisante.

Y. MENAGER.

Dosage colorimétrique du palladium par la p-nitrosodiphénylamine; YOE J. H. et OVERHOLSER L. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2058-2063). — Etude de la réaction entre la p-nitrosodiphénylamine et Cl_2Pd : on obtient une coloration rouge foncé ou un précipité pourpre suivant la concentration du métal. Cette réaction est très sensible et presque spécifique de Pd. On a étudié l'effet des sels, de la concentration en ions H^+ , de la température et de diverses substances pouvant gêner la coloration. Détermination de la composition du corps formé: $\text{Cl}_2\text{Pd}[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}]_2$. Examen des courbes d'absorption relatives des solutions de Pd et du composé de Pd. On propose une nouvelle méthode colorimétrique permettant la détermination de quelques γ de Pd: on donne de plus les procédés de séparation de Pd d'avec Au et Pt.

M^{me} RUMPF-NORDMANN.

Sur un microdosage de rhodium avec la thionalide; KIENITZ H. et ROMAOCK L. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **117**, 241-243). — Principe: La solution contenant Cl_3Rh est additionnée d'un excès d'une solution de thionalide à 1-2 0/0 dans CH_3COOH : par ébullition, on obtient un précipité jaune orangé de $\text{Rh}(\text{thionalide})_3\text{Cl}_3$ que l'on sépare par filtration et qu'on lave avec un peu de CH_3COOH : l'excès de thionalide existant dans le filtrat est titré par iodométrie. On titre suivant la même méthode la solution de thionalide utilisée comme réactif.

E. CATTELAÏN.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Microanalyse des hydrocarbures à points d'ébullition très bas au moyen de la désorption fractionnée; KÜCHLER L. et WELLER O. G. (*Mikrochemie-Mikrochemica Acta*, 1939, **26**, 44-53). — Désorption fractionnée suivie de microcombustion; 1 cm³ de gaz suffit. Précision: environ 1 0/0. E. CATTELAÏN.

Sur une simplification de la méthode de Pregl pour le dosage du carbone et de l'hydrogène; BÜRGER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 40-45). — La principale modification apportée par l'auteur consiste à établir toutes les connexions par des emboitements rodés: il dispose en outre à l'extrémité du tube de combustion, vers la sortie, un fil de Ag, placé dans l'axe, ce fil s'échauffe par conductibilité et empêche la con-

densation d'eau dans la connexion rodée par laquelle le tube à combustion communique avec l'absorbéur à eau.

P. CARRÉ.

Solutions étalons en microanalyse quantitative organique; NIEDERL J. B., NIEDERL V. et EITINGON M. (*Mikrochemie*, 1938, **25**, 143-150). — Une solution 0,01 n de $(\text{IO}_3)_2\text{KH}$ peut remplacer une solution 0,01 n de ClH dans tous les titrages acidimétriques et alcalimétriques en microanalyse quantitative organique: 1° La même solution peut être utilisée à la place d'une solution 0,01 n de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. L'emploi de cette solution rend inutile celui d'une microbalance pour la préparation et le titrage des solutions nécessaires.

E. CATTELAÏN.

Simplification du remplissage du tube à com-

bustion pour microdosage de carbone et d'hydrogène; NIEDERL J. B. et NIEDERL V. (*Mikrochemie-Mikrochemica Acta*, 1939, **26**, 28). — On peut remplacer CrO_4Pb par Ag métallique pour absorber à l'état de SO_4Ag les composés oxygénés du soufre.

E. CATTELAÏN.

Emploi du peroxyde de plomb en microanalyse élémentaire; LINDNER J. (*Mikrochemie*, 1938, **25**, 197-207). — Dans une récente monographie (Berlin, 1935), l'auteur a critiqué l'emploi de O_2Pb en microanalyse élémentaire pour éviter les troubles apportés par NO au cours de la combustion, et proposé l'emploi de Cu métallique, Friedrich (*Ibid.*, *Id.*, 1937, **23**, 129) ayant à nouveau, à la suite de Pregl, conseillé l'emploi de O_2Pb , l'auteur confirme ses précédents travaux, et montre que ce peroxyde, plus ou moins hygroscopique suivant les échantillons, peut être une source d'erreurs.

E. CATTELAÏN.

Méthode semi-microchimique de dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances organiques; INGRAM G. (*J. Soc. Chemical Industry.*, 1939, **58**, 34-37). — Modifications apportées au garnissage du tube de combustion. Emploi d'une nacelle contenant O_2Pb et d'un tube en toile de Cu renfermant le mélange de Pregl ($\text{OCu} + \text{CrO}_4\text{Pb} + \text{oxyde de Ce}$ comme catalyseur). Ce tube est aisément manipulable.

L. SAUVE.

L'influence des solvants dans la détermination de l'hydrogène actif et du carbonyle au moyen du réactif de Grignard; LIEFF M., WRIGHT G. F. et HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 865-867). — Il est montré que pour la détermination de H actif et de CO au moyen du réactif de Grignard on obtient des résultats plus réguliers en opérant dans la pyridine plutôt que dans le dioxane; le solvant paraît affecter le comportement de la substance analysée.

P. CARRÉ.

Sur la méthode de dosage de l'azote par Kjeldahl; JANY J. et MOWAY A. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 120-125). — Travail ayant uniquement pour but de doser N dans le cuir. Les auteurs remplacent Hg par le réactif de Wieninger.

E. CATTELAÏN.

Exécution du dosage de l'azote d'après Kjeldahl suivant la modification de Parnas et Wagner; PARNAS J. K. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 261-275). — 1° Technique très rapide de distillation de NH_3 , excluant toute perte au cours des diverses opérations; 2° vidage automatique de l'appareil, d'où possibilité d'effectuer de nombreux dosages avec le même appareil. Schémas et photographies de l'appareil dans le mémoire.

E. CATTELAÏN.

Dosage de l'azote d'après Kjeldahl avec l'appareil de J. K. Parnas; FRESENIUS R. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 275-278). — A propos du mémoire de J. K. Parnas (*Ibid.*, *Id.*, 1938, **114**, 261), l'auteur signale qu'il a toujours obtenu d'excellents résultats en utilisant l'appareil de Parnas et Wagner qui se prête bien à des dosages en série. Il recommande l'indicateur de Tashiro: mélange de 100 cm^3 d'une solution de rouge de méthyle à 0,03 0/0 avec 15 cm^3 d'une solution de bleu de méthylène à 0,10 0/0.

E. CATTELAÏN.

Possibilités analytiques d'emploi dans l'analyse chimique et plus particulièrement pour le dosage des halogènes du soufre et autres éléments volatils des appareils de Grote et Krekeler et de ceux décrits par l'I. G. Farbenindustrie dans le brevet allemand 642.166; WURZSCHMITT B. et ZIMMERMANN W. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 321-343). — Description des appareils de Grote et Krekeler pour le dosage des halogènes de S, C, Se et Hg dans les composés organiques. Dessins des appareils dans le mémoire.

E. CATTELAÏN.

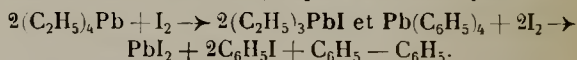
Etude sur le dosage des radicaux hydroxylés par la méthode pyridine-anhydride acétique. Préparation d'une pyridine de qualité convenable; WILSON H. N. et HUGLES W. C. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 74-77). — La teneur en H_2O de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ doit être comprise entre 0,3 et 0,5 0/0 de façon à empêcher la formation d'un produit de condensation résineux provenant de la réaction entre les deux substances anhydres mais cette teneur ne doit pas dépasser 0,5 0/0 car l'acétylation ne serait pas complète. La présence des homologues de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ne gêne pas mais il faut éliminer certaines impuretés non séparables par distillation fractionnée et capables de se condenser avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ et dans ce but $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ est traitée au préalable par $(\text{SO}_4)_3\text{C}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$.

L. SAUVE.

La méthode de Wijs pour la détermination de l'indice d'iode; VOSSGÅRD A. et BJÖRSVIK E. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **115**, 195-204). — Technique proposée par les auteurs: Pesée de la matière grasse, addition de 25 cm^3 de CII 0,2 n dissous dans un mélange de 45 vol. de CH_3COOH et de 55 vol. de CCl_4 ; contact de 30 minutes à + 20°, addition de 10 cm^3 d'une solution de IK à 10 0/0 et titrage de I en excès avec une solution de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,1 n.

E. CATTELAÏN.

Dosage volumétrique des combinaisons organiques du plomb; HEIN FR., KLEIN A. et MESÉE H. J. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **115**, 177-183). — Principe: Dis-solution du composé (Pb tétraéthyle, Pb triéthyle, Pb tétraphényle) dans un solvant approprié (alcool méthylique ou éthylique, benzène ou éthylbenzène) et addition d'une solution titrés d'I jusqu'à coloration jaune:



E. CATTELAÏN.

Emploi de papier de cellophane pour l'analyse chromatographique; OCHIAI E. et TAKEUTI H. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 202). — Une cartouche en papier de cellophane léger facilite la séparation des diverses parties de la colonne absorbante et la recherche des zones fluorescentes avec une lampe à vapeur de Hg. (Allemand.)

J. E. COURTOIS.

Méthode de dosage de l'acétate d'éthyle; BURSCHOWITZ E. et VLK A. (*Ann. Chim. Anal.*, 1938 [3], **114**, 175-177). — Les auteurs utilisent la méthode classique de dosage: saponification en présence d'un excès de HONa ou HOK et titrage en retour par un acide, mais ils effectuent la pesée de l'éther acétique en ampoule scellée de façon à éviter la perte par évaporation, cette ampoule étant ensuite brisée dans la fiole conique renfermant la solution alcaline titrée.

E. CATTELAÏN.

Dosage bromatométrique des oxalates; SZEBELÉDY L. et MADIS W. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 347-350). — Principe: Si à une solution sulfurique de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ renfermant $\text{SO}_4\text{Mn} + \text{SO}_4\text{Hg}$ (afin que l'ion mercurique se combine, au bromure provenant de la réduction du bromate) + PO_4H_3 (pour obtenir un virage plus facile à observer) on ajoute une solution de BrO_3K 0,10 n. le sel manganoux se transforme en sel manganique violet; l'apparition d'une coloration rose clair (léger excès de sel manganique) indique la fin du dosage.

E. CATTELAÏN.

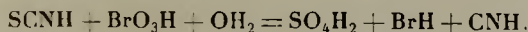
Le dosage de la thiourée et des thiocyanates; WILLIAMS H. E. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 77-79). — Les méthodes de Volhard, Cuthill, Werner, etc., sont peu satisfaisantes car elles présentent des virages peu nets ou elles ne permettent pas le dosage de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ en présence de SCN^- . Dosage de SCN^- : leurs solutions dans NO_3H dilué sont titrées au moyen de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ 0,1 n en présence d'alun de fer comme indi-

cateur; le virage est net. Dosage de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$: si la solution ne contient pas de SCN^- , on ajoute un volume connu de SCNNH_3 0,1 n dont on tient compte dans le calcul final et on titre comme précédemment, le rôle de SCNNH_3 étant de fournir une indication sur le virage. Cette méthode permet donc d'obtenir la somme $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{SCN}^-$. Séparation de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ et dosage de SCN^- : $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ est d'abord éliminée en traitant une solution diluée contenant ces deux substances par SO_4Cd 10 0/0 + HONa 10 0/0 puis après acidification par NO_3H , on titre SCN^- comme ci-dessus et $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ est obtenue par différence. SO_4Cd peut être remplacé par SO_4Hg mais les sels de Pb ne donnent pas de bons résultats. La cyanamide, l'urée ou la guanidine ne gênent pas mais les métaux lourds doivent être éliminés. Dosage de SCN^- et de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ en présence de Cl^- : en l'absence de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, on précipite SCN^- à l'état de SCNCu . Si $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ est présente, le mélange est acidifié par SO_4H_2 , additionné de métabisulfite de Na puis de SO_4Cu jusqu'à excès de Cu. Le précipité de SCNCu renferme un peu de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ qui sera décomposée par SO_4Cd comme il est indiqué plus haut tandis que la solution renferme la majeure partie de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ et Cl^- . Les chlorures sont dosés à partir de la solution originale par addition de persulfate de K suivie de neutralisation par NH_3 , élimination de l'excès de ce réactif et titrage par NO_3Ag 0,1 n en présence de CrO_4K_2 . Quand il n'y a que de faibles proportions de Cl^- , on peut les séparer à l'état de chlorure basique de Bi insoluble. Il est également possible de doser directement $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ en présence de SCN^- et de Cl^- , en utilisant la réaction entre $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ et $(\text{CN})_2\text{Na}$. $\text{Ag} + \text{HONa}$; dans le filtrat on obtient ainsi CNaNa qu'on titre par NO_3Ag 0,1 n, en présence de IK comme indicateur.

L. SAUVE.

Dosage bromatométrique des sulfocyanates;

SZEBELLÉDY L. et MADIS W. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 343-346). — *Principe*: Dosage oxydimétrique des sulfocyanates avec une solution de BrO_3K 0,40 n, en présence de BrK + alun ferrique (préindicateur) + Cl_3Au (indicateur d'oxydoréduction):



E. CATTELAÏN.

Dosage bromatométrique de la thiocarbamide;

SZEBELLÉDY L. et MADIS W. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 253-256). — *Principe*: Dosage oxydimétrique de la thiocarbamide avec une solution de BrO_3K 0,10 n, en présence de BrK et de Cl_3Au agissant comme indicateur d'oxydoréduction: $3\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{BrO}_3\text{H} + 3\text{OH}_2 = 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{BrH}$.

E. CATTELAÏN.

Le microdosage de l'acide glutamique;

COHEN P. P. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 55). — Cet acide (I) est converti par la chloramine T en acide β cyanopropionique qui est hydrolysé par ClH aqueux en acide succinique. Ce dernier est dosé manométriquement en utilisant la préparation de succinoydase de Szent-Györgyi et Gözsy ou de Krebs. Cette réaction est spécifique pour (I), puisque, à l'exception de la glutamine, aucune autre substance n'a fourni d'acide succinique dans les conditions expérimentales utilisées.

L. SAUVE.

Microdétermination de l'indice de saponification;

FURTER M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 601-613). — Une prise d'essai de 10 à 30 mg. d'éther est pesée sur la microbalance à 0,01 mg. près, dans un petit tube si c'est un solide, dans une ampoule si c'est un liquide. La prise d'essai est introduite dans un petit ballon spécial en verre d'Iéna de 25 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux, où un essai à blanc est toujours fait au préalable pour déterminer l'attaque possible du verre. Une quantité donnée de solution alcaline alcoolique est ensuite prélevée

dans une pipette spéciale et pesée sur la microbalance à 0,5 mg. près; la précision ainsi obtenue, bien supérieure à celle d'une mesure volumétrique, permet d'employer des solutions alcalines concentrées, jusqu'à 1,0 n, qui présentent de grands avantages pour la saponification. L'appareil est chauffé directement sur Bunsen de manière à maintenir une douce ébullition pendant une ou plusieurs heures selon les cas. L'excès d'alcali est enfin titré par SO_4H_2 0,1 n. en présence d' α naphthol-phthaléine avec les précautions habituelles. Les résultats obtenus sur 24 éthers montrent que la marge d'erreur de ± 5 0/0 tolérée pour l'indice de saponification n'est qu'exceptionnellement dépassée. (Allemand.) Y. MENAGER.

L'identification des dérivés polynitrés aromatiques par leurs composés d'addition avec le naphthalène;

DERMER O. C. et SMITH R. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 748-750). — On a préparé les composés d'addition du naphthalène avec: dinitro-3-5-benzoate d'amyle, F. 46-47°; dinitro-2-6-phénol, F. 58-58°5; trinitro-2-4-6-anisol, F. 69-70°; trinitro-2-4-6-phénétol, F. 39°; dinitro-2-4-phénétol, F. 41°, dinitro-3-5-o-crésol, F. 94°; iodo-1-dinitro-2-4-benzène, F. 66-67°; dinitro-2-4-anisol, F. 50°; dinitro-3-5-benzoate d'éthyle, F. 75°; dinitro-3-5-salicylate d'éthyle, F. 78°; dinitro-2-4-cyclohexyl-6-phénol, F. 73-74°; dinitro-3-5-anisol, F. 69°; chloro-3-trinitro-2-4-6-phénol, F. 127°; aldéhyde trinitro-2-4-6-benzoïque, F. 136°5; dinitro-3-5-gaïacol, F. 94°; dinitro-2-4-résorcine, F. 165°; tétranitro-2-4-2'.4' bibenzyle, F. 136°.

P. CARRÉ.

L'identification des oléfines comme disulfocyanates;

DERMER O. C. et DYSINGER G. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 650). — Certaines oléfines peuvent être identifiées par les disulfocyanates qu'elles forment par addition du sulfocyanogène. On a préparé les disulfocyanates de: éthylène, F. 90-90°5; styrolène, F. 102°5-103°; cyclohexène, F. 58-58°5; et méthyl-3-cyclohexène-1, F. 69°5-70°. Mais, beaucoup d'oléfines, propylène, butènes-1 et 2, méthyl-2-propène-1, pentène-2, diallyle, limonène, pinène, etc..., forment des disulfocyanates huileux.

P. CARRÉ.

Dosage de l'hydroxyde phénolique et naphtholique au moyen de l'anhydride benzoïque;

LEMAN A. (*C. R.*, 1939, **208**, 357-359). — La méthode de dosage des naphtols α et β et des dihydronaphtalènes-1-5, 1-7 et 2-7 par action de l'anhydride benzoïque en milieu pyridinique (*Ann. Chim.*, 1938, **9**, 409) s'applique aussi très bien aux monophénols et aux dihydrobenzènes. La benzoylation est pratiquement complète lorsqu'on traite le composé phénolique pendant 1 h. à 100° par un mélange d'anhydride benzoïque et de pyridine riche en anhydride. De plus, les benzoates obtenus sont d'emblée presque purs et ceux qui sont solides, bien cristallisés, peuvent servir directement à la caractérisation des phénols ou naphtols correspondants.

Y. MENAGER.

Détermination colorimétrique de la roténone;

SCHÖNBERG S. (*Ann. Fals. et Fraudes*, 1938, **31**, 290-295). — Des conditions qu'il y a lieu de réaliser pour doser la roténone par la méthode de Gross et Smith modifiée par Goodhue: coloration rouge stable avec NO_2H .

E. CATTELAÏN.

Sur le dosage de la pyridine;

BELCOT C. (*Ann. Chim. Anal.*, 1938 [3], **20**, 173-175). — La méthode de Spacu et de ses collaborateurs (formation du complexe $\text{Cu}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2(\text{SCN})_2$ et détermination de l'excès de Cu par iodométrie) donne les résultats les plus exacts. La méthode de François (insolubilité dans l'éther anhydre du complexe Cl_3Au — chlorure de pyridine et dosage gravimétrique) est trop longue et celle de Schultze (addition d'une solution de Cl_2Fe à la solution pyridinique et addition de SO_4H_2 0,10 n jusqu'à redissolution

de $_3\text{HO}\text{Fe}$ ou jusqu'à réaction sur le papier Congo trop peu sensible.

E. CATTELAÏN.

La cristallisation dans les réactions microchimiques; CUVÉLIER B. V. J. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **115**, 9-14). — Etude graphique du système Antipyrine-Eau-Chlorure de sodium-température.

E. CATTELAÏN.

A propos des mémoires de M. M. F. Rappaport, I. Reifer et H. Weinmann: « Sur l'emploi du periodate pour le dosage volumétrique des alcools polyvalents à côté des aldoses réducteurs (monosaccharides) avec condensation sur le dosage d'un periodate et d'un iodate l'un à côté de l'autre » et « sur l'emploi du periodate pour le dosage volumétrique des cétooses (monosaccharides) »; FLEURY P. (*Mikrochemie*, 1938, **25**, 263-265). — Réponse très ferme à des auteurs qui, systématiquement, s'approprient des travaux effectués en France, par P. Fleury et ses élèves. E. CATTELAÏN.

Réponse aux remarques de M. P. Fleury; RAPPAPORT F. (*Mikrochemie*, 1938, **25**, 265-269). — Cf: Fleury P (*Ibid.*, Id., 1938, **25**, 263. L'auteur, à la suite des observations très méritées de P. Fleury, essaie de se justifier.

E. CATTELAÏN.

Le dosage photoélectrique de l'acide ascorbique; GUTHE T. et NYGAARD K. K. (*Chemistry Industry*, 1938, **57**, 1195-1199). — Emploi du photographe. Cet appareil consiste en un bain d'eau placé entre une source lumineuse d'intensité constante et une cellule photoélectrique qui est reliée soit à un micro-ampèremètre à aiguille soit à un ampèremètre à miroir. Le tube contenant l'acide ascorbique et l'indicateur « rédox » (bleu de méthylène) est placé dans le bain d'eau et les variations de l'intensité de la lumière transmise sont enregistrées sur papier sensible. Le « scorbelgramme » ainsi obtenu est comparé à ceux qui sont donnés par des teneurs connues en acide ascorbique. Les variations de température et la non-constance de la source lumineuse doivent être évitées avec soin.

L. SAUVE.

Dosage colorimétrique de l'amide nicotinique; KARRER P. et HELLER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 463-469). — La méthode repose sur la réaction des composés pyridiniques avec le dinitro-2.4-chloro-1-benzène, qui fournit des sels de pyridinium décomposés par les alcalis en dérivés de l'aldéhyde glucatonique fortement colorés en jaune rouge. La méthode ne peut donc être appliquée à l'amide nicotinique qu'en l'absence d'autres combinaisons pyridiniques, mais celles-ci font défaut dans les substances d'origine animale et sont rares dans les substances d'origine végétale sur lesquelles on a généralement à faire le dosage. La courbe d'étalonnage a été établie en fondant des quantités connues d'amide avec 4 fois leur poids de dinitro-2.4-chloro-1-benzène; on extrait à l'éther, puis à l'eau, amène à un volume donné, ajoute 1 ou 2 gouttes d'alcali qui développe la coloration, et détermine le module d'extinction au photomètre. La méthode a donné des résultats satisfaisants lorsqu'on l'a appliquée à des mélanges d'amide nicotinique et de sucre ou de géla-

tine, à des préparations de cozymase et à du foie de bétail. Le dosage au colorimètre Rosenheim-Schuster ne peut être employé, car les teintes jaune et rouge des solutions subissent des variations très différentes avec la dilution. (Allemand.)

Y. MENAGER.

Analyse immédiate des matières végétales; ORELLANA F. C. (*An. Farm. y Bioquim.*, 1938, **9**, 55-68). — Simplification de la méthode d'analyse immédiate du professeur Arata, permettant, dans un minimum de temps et avec un matériel rudimentaire, d'obtenir la physionomie chimique du végétal. Ces essais simples et rapides doivent être suivis de dosages plus précis sur de plus grandes quantités de substances et dans de meilleures conditions.

G. LAPLACE.

Micro-dosage du groupe isopropylidène dans les dérivés des sucres; BELL D. J. et HARRISON K. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 350). — Description de l'appareil utilisé pour distiller une très petite quantité d'acétone (0,6 à 1,2 mmgr.) formée par hydrolyse des dérivés isopropylidéniques des sucres, cette acétone étant ensuite dosée à la manière habituelle par $\text{I} + \text{HONa}$, puis retour par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

P. CARRÉ.

Recherches sur la chlorophylle naturelle et la chlorophylle commerciale dans les huiles comestibles; TÜRK E. F. H. (*An. Asoc. Quim. Arg.*, 1937, **25**, 132-143). — Méthode permettant de différencier la chlorophylle naturelle, la chlorophylle cuprique et la chlorophylle zincique en solution dans l'huile par élimination d'une fluorescence en incorporant 20 gouttes de nitrobenzène dans 20 cm³ de l'huile étudiée. L'observation d'une fluorescence bleu-vert pâle indique la présence de chlorophylle cuprique. Si la fluorescence est rouge ou orangée, on traite une partie de l'huile par le réactif cuprique, l'autre par l'acide acétique et l'on ajoute à chacune 2 gouttes de nitrobenzène. Une même fluorescence rouge ou violette dans les deux cas indique la présence de chlorophylle zincique.

G. LAPLACE.

Dosage des résidus d'anhydrides uroniques dans les polysaccharides; CAMPBELL W. G., HIRST E. L. et YOUNG G. T. (*Nature*, 1938, **142**, 912-913). — Par chauffage en milieu ClH et dosage de CO_2 libéré l'amidon libère ce gaz; le glucose, le maltose, le fructose, l'inuline et la plupart des glucides se comportent de même. Le dégagement de CO_2 ne peut suffire pour doser les acides uroniques, il faut que ce dégagement excède 1 0/0 pour que l'on puisse l'attribuer à ces acides.

J. E. COURTOIS

Méthode de dosage des substances organiques dans les eaux résiduaires; SAUER E. et RAK G. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 182-193). — Principe: Élimination de CO_2 par ébullition, oxydation des substances organiques par le mélange sulfochromique; CO_2 formé est absorbé dans de l'eau de baryte très concentrée et CO_2Ba recueilli dans un creuset G_4 de Schott. Addition d'un excès de ClH 0,10 n pour décomposer CO_2Ba et titrage de cet excès avec une solution de HONa 0,10 n; 1 cm. ClH 0,10 n = 0,60 mg. C.

E. CATTELAÏN.

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Dosage du potassium des fèces; MARENZI A. D. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1241). — Les fèces sont délayées dans 20 vol. d'eau, chauffées et alcalinisées par NH_3 . On concentre à chaud à raison de 15 cm³ pour 2 g. de fèces. On refroidit et on complète avec de l'alcool jusqu'à 50 cm³ (p. 2 g.). Après repos de 5-6 heures, on centrifuge et on prend une partie aliquote que l'on concentre, puis que l'on minéralise avec 2 p. NO_3H +

1 p. ClO_4H . Les cendres sont reprises avec 3 cm³ ClH , on évapore et on dissout (1 cm³ → 0,1 g. fèces). On dose K par la méthode de Marenzi et Gerslman (*Ibid.*, 1932, **110**, 145).

P. PRÉCEPTIS.

Microdosage iodométrique du potassium dans le sérum; DÉNES S. (*Mikrochemie-Mikrochem. Acta*, 1939, **26**, 277-281). — Précipitation de K avec le

réactif de Kramer-Tisdall à l'état de cobaltonitrite de K, oxydation par MnO_4K et dosage iodométrique de l'excès de MnO_4K . Méthode applicable à de petites quantités de sérum et donnant des résultats suffisamment exacts sans défécation préalable.

E. CATTELAÏN.

Détermination de l'iode « hormone » dans 5 cm³ de sang; MC CLENDON J. et FORSTER W. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 230). — L'iode extrait par le méthanol après lavage du sang par KI représente l'I de la thyroglobuline.

P. MEUNIER.

Détermination du p_H avec le colorimètre photoélectrique; EVELYN K. A. et MALLOY H. T. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXVII-XXVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Utilisation des bromures pour la mesure des liquides extra-cellulaires; BRODIE B. B., LESHIN S. et BRAND E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XI-XII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Microdosage du calcium dans un dixième de centimètre cube de sérum; SOBEL A. E. et SOBEL B. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XCV-XCVI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Le dosage de petites quantités de Cu, Pb et Zn par le dithizone et discussion sur leur dosage dans des matériaux biochimiques. II. L'incinération; SCHWABOLD J. et LESMÜLLER A. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 331-337). — Incinération dans une capsule de quartz en présence de NO_3H .

P. REISS.

A propos du mémoire : « Dosage de l'acétone urinaire à l'aide de l'appareil pour micro-Schleösing »; FLEURY P. et CARBOU J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, **29**, 251). — Additif à une note (*Ibid.*, 1938, **28**, 102) au sujet d'une remarque de M. R. Gros.

Dosage du maltose ajouté en présence de glucose dans le sang, les tissus et l'urine; KOEHLER A. E., MARSH N. et HILL E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LIII-LIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Dosage du cholestérol; ROSE A. R., SCHATNER F. et EXTON W. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXXXIV). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Sur le dosage de petites quantités de pentoses, en particulier dans les dérivés des acides adényliques; MEJBAUM W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 117-120). — Dosage par mesure photométrique de l'intensité de la réaction de Bial.

J. ROCHE.

Dosage du plasmal (plasmalogène) dans des mélanges lipidiques et dans des tissus; FEULGEN R. et GRUNBERG H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **257**, 161-172).

Nouvelle microméthode pour le dosage des acides gras du sang après oxydation sulfo-iodique; CLAUDATUS I. et GHEORGHIU A. (*Mikrochemie-Mikrochem. Acta*, 1939, **26**, 311-313). — Extraction des

lipides totaux par l'alcool-éther, saponification, extraction des acides gras par l'éther de pétrole après acidulation du résidu, évaporation à siccité; chauffage du résidu en tube fermé à 200° avec SO_3H_2 + biiodate de K en présence de tungstate de Na, dilution avec H_2O , séparation de I séparé par distillation et titrage avec une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,04 N.

E. CATTELAÏN.

Microdosage de l'azote des polypeptides dans les liquides biologiques avec emploi d'un contrôle automatique; CLAUDATUS I. (*Mikrochemie-Mikrochem. Acta*, 1939, **26**, 305-310). — Les filtrats obtenus après désalbumination avec des réactifs différents sont kjeldahlisés, et NH_3 titré à l'abri de CO_2 avec des solutions décarbonatées. Dessin de l'appareil.

E. CATTELAÏN.

Méthode de dosage du fibrinogène dans le plasma; CHIODIN L. A. et HUG E. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1211). — On mélange 15 cm³ de sang et 0,04 g. de citrate de Na, on centrifuge, et on verse 5 cm³ de plasma dans 100 cm³ d'une solution à 8 p. 1000 de $ClNa$ et 1,25 p. 1000 de Cl_2Ca . Après 2 à 3 heures de contact, on recueille le coagulum sur de la gaze, puis le pâton de fibrine est lavé et versé dans 50 cm³ d'eau. Après 20 min., on le passe 5 min. à l'alcool à 95° et on le porte 6 h. à 110°. On pèse et on rapporte à 1000 cm³ de plasma. Le poids de cendres est inférieur à 0,05 mg. L'écart maximum entre plusieurs déterminations est de ± 4 p. 100.

P. PRÉCEPTIS.

Sur le titrage final de l'ammoniaque dans la microméthode de Kjeldahl; NICLOUX M. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1171). — Après fixation de NH_3 par ClH N/70 (Parnas et Wagner), on porte à 80-90° et on fait arriver $HONa$ N/70 jusqu'à début de virage à peine marqué du rouge de méthyle. On chauffe à ébullition pour chasser CO_2 , puis on refroidit le liquide et on termine le dosage à froid jusqu'à obtention de la teinte jaune serin persistante (à chaud : teinte saumon et bois de rose, difficilement appréciable). L'erreur relative ne dépasse pas 0,4 0/0, l'erreur absolue est de 2 γ (pour 0,4 à 2 mg. N).

P. PRÉCEPTIS.

Contribution au microdosage des imidazols, en particulier de l'histidine, dans le sérum sanguin; SCHWARTZ A., RIEGERT A. et BRICKA M. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **139**, 1159). — Une solution concentrée d'acide phosphotungstique donne avec une solution saturée de $ClNa$ un précipité qui fixe les imidazols et non les phénols. L'adsorption des imidazols est réversible quand on dissout le précipité dans l'eau. Le pouvoir adsorbant du précipité est surtout net pour l'histamine, il est faible pour l'acide imidazolactique, intermédiaire pour l'histidine et l'imidazol (glyoxaline). Éliminer l'acide phosphotungstique par la baryte et Ba par SO_4H_2 , avant de pratiquer la diazoreaction. Dans le sérum normal, cette réaction est positive pour la solution du précipité et négative dans le liquide surnageant. Le sérum contient bien des imidazols et non des phénols. Les modalités de la diazoreaction permettent de supposer que cet imidazol est l'histidine, à la dose de 15 à 20 γ par cm³ de sérum.

P. PRÉCEPTIS.

Étude comparative des méthodes de détermination de l'hémoglobine; MARENZI A. et LIDA E. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1267). — Les résultats des techniques utilisant le dosage de Fe (Wong) concordent avec ceux des méthodes gazométriques : capacité en CO (van Slyke et Hiller) ou en O_2 (Sendroy). La méthode de Bürker s'en éloigne un peu. L'hémomètre de Zeiss-Ikon et la méthode colorimétrique de Newcomer donnent des valeurs par excès; l'hémoglobinomètre de Hellige donne des valeurs trop basses. Avec le sang dilué, résultats analogues. La colorimétrie est difficile

avec une concentration faible en Hb. La technique de Wong est conseillée pour déterminer Hb et, aussi, pour recalibrer les hémomètres qui présentent souvent des erreurs. En admettant que Hb contient 0,335 g. 0/0 de Fe, la capacité en CO de 1 g. de Fe est de 398,9 cm³ et la constante de Hüfner est 1,336. P. PRÉCEPTIS.

Un nouveau test hautement spécifique de la créatinine; SULLIVAN M. X. et IRREVERRE F. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, Cl). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Une méthode enzymatique spécifique pour le dosage de la créatine et de la créatinine dans les tissus; son application à des recherches sur la répartition et les rapports de la créatine et de la créatinine dans les tissus des Mammifères; MILLER B. F., BAKER Z. et ALLINSON J. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LXX-LXXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Dosage des globulines et des albumines dans le sérum sanguin avec le colorimètre photoélectrique; LOONEY J. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LX-LXI). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Réactions chimiques se produisant dans le dosage de la phénylalanine; BLOCK R. J. et BOLING D. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, VIII-IX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

La réaction de van den Bergh; COOLIDGE Th. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XVII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Spectrophotométrie de la réaction du biuret comme méthode de recherche pour la structure des protéides; GAWRILOW N. I., PARADACHWILLI A. I. et GOWOROW A. I. (*Enzymologia*, 1939, **6**, 94-104). — Les modifications de l'intensité de la réaction du biuret constituent un test de l'hydrolyse des protéides pouvant être employé pour suivre l'action des enzymes sur ces corps. L'étude parallèle de l'évolution de cette réaction et des modifications de l'azote aminé au cours de la protéolyse est susceptible d'apporter d'utiles renseignements sur celle-ci. J. ROCHE.

Sur la réaction de Thormälén; BÖHM F. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 108-116). — La substance présente dans les urines de certains sarcomeux porteurs de tumeurs mélaniques et donnant la réaction de Thormälén est probablement un dérivé indolique. On ne saurait toutefois l'assimiler à l'indican, car l'excrétion de celui-ci n'évolue pas parallèlement à l'intensité de la réaction de Thormälén, dans tous les cas. Chez le Lapin ayant ingéré du 5-méthoxyindole il se manifeste en quelques heures une forte augmentation de l'excrétion urinaire d'indican et la réaction de Thormälén devient alors très intense, mais quand les animaux ont ingéré du 5-méthylindol il se produit une forte excrétion d'indican, tandis que la réaction de Thormälén n'est que faiblement positive. J. ROCHE.

Sur le dosage colorimétrique du glutathion. I.

Dosage du glutathion réduit; FUJITA A. et NUMATA I. (*Biochem. Z.*, 1933, **300**, 246-256). — Colorimétrie de la réaction au nitroprussiate après défécation à l'acide métaphosphorique. La coloration est stable pendant 3 minutes au moins. L'acide ascorbique à forte dose rend la coloration instable; après dilution suffisante du liquide à étudier il ne gêne plus. La présence d'adrénaline est une cause d'erreur. La cystéine donne la même réaction que le glutathion. La comparaison avec les valeurs obtenues par iodométrie montre généralement un bon accord, mais pour le thymus, le corps jaune et le testicule les valeurs iodométriques sont plus élevées, ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'une substance réductrice inconnue. — **II. Dosage du glutathion total;** (*ibid.*, p. 257-263). — Dosage après réduction par SH₂. Tableaux de résultats dans des organes d'origine animale et végétale. — **III. Sur le dosage colorimétrique de la cystéine et la cystine;** (*ibid.*, p. 264-273). — Dans des conditions bien définies la diméthyl-*p*-phénylène-diamine donne une réaction rouge violacée avec la cystéine, alors que la réaction avec l'adrénaline, le glutathion, l'acide pyruvique, la cystine et d'autres substances est jaune ou brune. La colorimétrie avec un filtre convenable (570 m μ) permet donc de doser spécifiquement la cystéine et la cystine après réduction par SH₂. On peut doser 0,2 mg. p. 100. Les dosages montrent que les tissus animaux et végétaux contiennent très peu de cystine et de cystéine; le maximum a été trouvé dans l'hypophyse: 13,5 mg. p. 100 dans le lobe postérieur, 9,0 dans le lobe antérieur. P. REISS.

Microdosage précis de l'urée dans les liquides biologiques par oxydation de la dixanthylurée par l'iodate; CLAUDATUS S. et BOTEZATU M. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 325-327). — On précipite l'urée par le xanthidrol, on oxyde le précipité en tube fermé à 200° par l'acide iodique en milieu sulfurique. I₂ formé est distillé et titré. P. REISS.

La détermination des protéides céphalo-rachiens; SAGASTUME C. A., VUCETICH D. et NICO R. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 1938, **13**, 67-71).

Microdosage de l'acide glutamique; COHEN P. P. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 551-558). — L'acide glutamique est oxydé en CN.CH².CH².COOH par la chloramine T; l'acide cyanopropionique est ensuite hydrolysé en acide succinique qui est dosé manométriquement par la succinoydase. La méthode est spécifique; seule la glutamine réagit de la même façon. La teneur des tissus en acide glutamique est élevée; celle du cœur est la plus élevée (0,17 0/0). F. KAYSER.

Recherches sur l'histochimie des enzymes. XXIX. Microméthode dilatométrique par la détermination de l'activité de la peptidase; LINDBERSTROM-LANG K. et LANZ M. Jr. (*C. R. Trav. du Lab. Calsberg, Copenhague*, 1938, **20**, 315-337). — On décrit une technique de microdétermination de l'activité de la peptidase, d'une précision 50 fois supérieure à celle de la plus récente méthode. Le procédé consiste à déterminer la position d'équilibre d'une goutte de mélange réagissant (enzyme et substrat), par rapport aux positions de gouttes de solutions aqueuses standard, à l'intérieur d'un mélange kérosène-bromobenzène, et à déduire de la variation de densité l'activité relative de l'enzyme. Le calcul de celle-ci est très simple lorsque le volume change linéairement avec le temps. On a calculé les variations de volume résultant de l'hydrolyse de l'alanyl-glycine et trouvé qu'elles dépendent du p_H et de la concentration de la solution-tampon de phosphate utilisée. Dans les cas étudiés, les variations

de volume atteignaient 9,1 à 9,9 mm³ par millimol. de liaison peptidique rompue.

Y. MENAGER.

Sur l'acétono-chloro-hémine dans l'expertise du sang; RICHTER A. F. et HOFMAN M. (*Z. anal. Chem.*, 1938, **113**, 334-339). — La réaction d'Hamsik (formation de cristaux caractéristiques d'acétono-chloro-hémine) a été proposée pour remplacer celle de Teichman. L'auteur fait une étude critique de ces deux réactions.

E. CATTELAÏN.

Une méthode de dosage des pigments dans les calculs biliaires; ARONSOHN H. et HUDSON J. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 271). — Les pigments biliaires sont extraits des calculs secs par CHCl₃, C₂H₅OH et CH₃CO₂H, après élimination du cholestérol et des sels minéraux. Le dosage colorimétrique se fait après oxydation par ClO₄H de la bilirubine.

P. MEUNIER.

Dosage de la vitamine A dans le lait et le beurre; VAN BEVER A. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1938, **23**, 552-578). — En vue de cette détermination, l'auteur a fait l'étude cinétique de la réaction de Carr et Price à l'aide d'un photomètre visuel, et compare au résultat de l'extrapolation à l'instant origine des courbes cinétiques celui de la mesure de l'absorption à 328 m μ . Pour le lait et le beurre une double saponification est utile. On trouve ainsi de 270 à 1100 U. I. de vitamine A par litre de lait.

P. MEUNIER.

Dosage de la vitamine B₁ (aneurine) par la méthode au thiochrome; WIEGAND J. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1938, **23**, 281-312). — Description détaillée de la technique déjà connue de dosage de l'aneurine par adsorption sur frankonite, élution par le méthanol alcalin, oxydation de l'aneurine par Fe(CN)₆K₃ et entraînement du thiochrome dans l'isobutanol. La fluorescence est mesurée par une méthode photo-électrique simple (appareil décrit par figure et légendes).

P. MEUNIER.

Corrélation entre l'acide ascorbique du sang et le test intradermique au dichlorophénol-indo-phénol; JETTER W. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 169). — Une telle corrélation n'a pu être observée : le glutathion semble être la cause d'erreur du test intradermique.

P. MEUNIER.

Essai colorimétrique des corps androgènes de l'urine; OESTING R. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1938, **39**, 76). — Étude de la réaction déjà indiquée (*ibid.*, 1937, **36**, 524) sur des hormones cristallisées.

P. MEUNIER.

Réactions colorées dans les extraits concentrés de vitamine K; ALMQUIST H. J. et KLOSE A. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1610-1611). — Lorsqu'on chauffe quelques minutes une solution de quelques mg. d'extrait de vitamine K dans 1 à 2 cm³ CH₂O + 1 cm³ CH₃ONa (2 à 3 g. Na dans 50 cm³ CH₂O), il se développe lentement une coloration pourpre qui devient rouge pourpre, puis rouge brun, relativement stable ; cette coloration peut être utilisée pour le dosage de la vitamine K. La coloration rouge pourpre intermédiaire est masquée par les pigments caroténoïdes. P. CARRÉ.

Sur la réaction colorée de la vitamine K; FERNHOLZ E., ANSBACHER S. et MOORE L. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1613-1614). — La réaction colorée obtenue par action de C₂H₅ONa dans l'alcool sur la vitamine K, indiquée par Dam et Karrer (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 310), ne serait pas un critérium suffisant de la présence de la vitamine K.

P. CARRÉ.

Sur le dosage colorimétrique de la vitamine C; FUJITA A. et EBIHARA T. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 136-

142). — Suppléments à la technique utilisant le réactif de Folin. L'acide métaphosphorique suffit dans la plupart des cas comme détequant. Un trouble éventuel du filtrat disparaît après addition de méthanol. L'acide déhydro-ascorbique ne peut être réduit complètement par SH₂ qu'au-dessus de p_H 6; la réduction est d'autant plus incomplète que le p_H est plus bas (par exemple 82 0/0 de réduction à p_H 3,1).

P. REISS.

Dosage biologique de produits peu riches en vitamine D, avec mention spéciale du rôle de la teneur de l'alimentation en substances minérales; GRIDGEMAN N. T., LEES H., WILKINSON H. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 645-654). — Le dosage de petites quantités de vitamine D sur le Rat rachitique est faussé lorsque le régime rachitigène standard est additionné d'un excès de lipides ; cela est dû à une réduction des besoins de l'organisme en substances minérales. Un régime riche en lipides mais pauvre en sels pourrait guérir le rachitisme en l'absence de vitamine D. Ces résultats sont importants pour le dosage correct de l'activité vitaminique D des beurres.

F. KAYSER.

Le dosage biologique de la vitamine B₁ cristallisée; COWARD K. H. et MORGAN B. G. E. (*Biochem. J.*, 1939, **33**, 658-662). — Confirmation des résultats de Kinnersley et Peters (*Ibid.*, 1936, **30**, 985). La rétraction du cou du Pigeon peut servir au dosage de la vitamine B₁, mais ce mode de dosage est moins sensible que les autres méthodes biologiques.

F. KAYSER.

L'action de l'acide citrique sur le dosage colorimétrique des phosphates. Son importance dans les dosages de phosphatase; LUNDSTEEN E. (*Enzymologia*, 1939, 583-384). — Les citrates exercent une action inhibitrice à l'égard de la réaction colorée sur laquelle est basé le dosage des phosphates par les méthodes dérivées de celle de Briggs. En revanche, les mélanges tampon acéto-acétiques sont à cet égard sans action, ce qui permet de les substituer aux solutions citriques dans diverses recherches sur les phosphatases.

J. ROCHE.

Sur l'emploi du test du *Phycomyces* pour le dosage de l'aneurine dans l'urine; VILLELA G. G. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 989). — L'urine est diluée avec 2 volumes d'eau acidulée par CH₃CO₂H pour que p_H = 4. A chaque 10 cm³ d'urine on ajoute 0,5 g. de terre à foulon et on agite 3 min. Après 15 min. en glacière, on centrifuge. L'adsorbat est lavé avec l'eau acidulée, puis à l'alcool et séché. La poudre est pesée. additionnée de HONa N, le liquide neutralisé et ajouté, à volumes croissants, aux tubes contenant 1 cm³ du milieu auquel on ajoute une goutte d'une émulsion de spores fraîches de *Phycomyces blakesleeanus*. L'urine pauvre en aneurine est presque sans action sur la croissance de ce Champignon. Cette dernière peut servir de test d'élimination de la vitamine.

P. PRÉCEPTIS.

Sur le dosage de l'aneurine (vitamine B₁) du maté par la technique de Schopfer-Jung; VILLELA G. G. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 987). — L'action de la vitamine B₁ sur la croissance de la Mucorinée *Phycomyces blakesleeanus* Bgf. est proportionnelle à la quantité apportée (Schopfer-Jung). Par ce procédé on a trouvé une moyenne de 150 γ d'aneurine pour 100 g. de feuilles sèches, soient 10.000 unités-*Phycomyces*. L'infusion habituelle (boisson) n'extrait que 60 à 70 0/0 de la vitamine.

P. PRÉCEPTIS.

Sur le dosage par réduction et précipitation de l'acide ascorbique et des corps cétoniques et aldéhydiques du sang; ESPIL L. et MANDILLON G. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 1187). — On traite le

plasma ou le sang par SO_4H_2 et SO_4Mg , et la masse pulvérulente est épuisée par CH_3OH qui dissout l'acide ascorbique. On concentre dans le vide, on filtre et on oxyde par 10,01 N; on ajoute une solution saturée de dinitro-2.4-phénylhydrazine dans $\text{ClH}4\text{N}$ et on place 20 h. à la glacière. Les hydrazones sont filtrés, lavés avec $\text{ClH}2\text{N}$ chaud, puis avec l'eau, et on les dissout dans $\text{CO}_3\text{Na}_2 0,5\text{N}$. L'hydrazone de l'acide déhydro-ascorbique est précipité par un courant de CO_2 , tandis que les hydrazones des autres acides cétoniques sont solubles. On dissout dans CH_3OH acidulé, on réduit les groupes NO_2 par Cl_3Ti en excès à 50° , dans CO_2 , et on titre en retour l'excès par $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$. L'hydrazone isolé a bien comme F. : 271° . On trouve en acide ascorbique (μg . par litre de sang) : Cobaye, 7 à 11; Cheval, 3 à 5,6; Homme, 2,4 à 4,6; Lapin, 1,4 à 2. Dans certaines maladies, chute de 50 à 60 0/0.

P. PRÉCEPTIS.

Sur une nouvelle réaction colorée de l'acide ascorbique (vitamine C); PAGET M. et BERGER R. (*C. R. Soc. Biol.*, 1938, **129**, 960). — A 1 cm^3 de solution de vitamine C ajouter 1 cm^3 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 1/10 ou $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/5 + 0,5\text{ cm}^3$ MnO_4K à 3 0/0. Agiter 1 min., et laisser en contact 30 sec. La vitamine C est transformée en un mélange d'acide l-thréonique et d'acide oxalique; on identifie ce dernier. Au liquide incolore ajouter une lame de Zn; après 3 min. de réduction, transvaser et additionner le liquide de 2 gouttes de ClH de phénylhydrazine à 1 0/0; ébullition naissante puis refroidissement. Ajouter 2 cm^3 ClH puis 2 gouttes $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ à 5 0/0 ou 2 gouttes H_2O_2 à 10 vol. On obtient une coloration rose ou rouge.

P. PRÉCEPTIS.

Erreurs dans l'analyse du suc gastrique par la technique de dilution de l'indicateur; HOLLANDER F. et BANDES J. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XLVII-XLVIII). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Dosage de l'adrénaline dans le sang; BLOOR W. R. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, IX-X). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Dosage de la quinine dans le sang; KYKER G. C. et ANDREWS J. C. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, LVIII-LIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Une méthode aérométrique pour le dosage rapide de l'alcool dans l'eau et les liquides de l'organisme; HARGER R. N., BRIDWELL E. G. et RANEY B. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **128**, n° 3, XXXVIII-XXXIX). — Résumé d'une communication faite au 33^e Congrès annuel de la Société de Chimie biologique américaine (Toronto, Canada; avril 1939).

Nouvelle méthode pour l'essai du miel au point de vue sirop de glucose; RAJKOW P. N. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **116**, 40-43). — On introduit successivement dans un tube à essai, en ayant soin de ne pas mélanger 4 à 5 g. de miel et 1 cm^3 d'acide acétique anhydre: l'apparition d'un trouble blanc dans la couche acide indique la présence de sirop de glucose.

E. CATTELAÏN.

Appréciation de la teneur en vitamines des huiles d'olive; MARCILLE R. (*Ann. Chim. anal.*, 1939 (3), **21**, 7-11). — La teneur en vitamine A des huiles d'olive est inférieure à 1 unité internationale par g. (1 unité internationale \rightarrow 0,6 γ de carotène pur).

E. CATTELAÏN.

Identification et dosage de l'acide lactique dans les liquides de fermentation; NICULESCU M. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **116**, 175-183). — Entraînement des acides volatils par la vapeur d'eau, concentration du résidu au B.-M., addition de gypse pour former une masse solide, évaporation à l'éther au Soxhlet pendant 9-40 heures, évaporation de l'éther, reprise du résidu par l'eau et titrage de l'acide lactique suivant la méthode de von Fürth et Charnass (*Biochem. Z.*, 1910, **26**, 199) modifiée par Tanaka et Endo (*Id.*, 1929, **210**, 120).

E. CATTELAÏN.

Microdosage du véronal dans le sang et le liquide céphalorachidien; FISCHER R. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1939, **26**, 255-263). — Extraction du véronal avec de l'éther dans un perforateur, purification de l'extrait éthéré avec des substances adsorbantes (charbon et OMg), sublimation quantitative sur un verre de montre et micropesée. Nécessité d'employer de l'éther rigoureusement pur et de défibriner préalablement le sang par addition d'une solution tampon acide. Limite d'erreur: 2,6 à 7,0 0/0 (sang) et 2,5 à 4,8 0/0 (liquide céphalorachidien).

E. CATTELAÏN.

Caractérisation microchimique de l'acide cyanhydrique dans les recherches toxicologiques; MARTINI A. et BERISSO B. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1939, **26**, 241-244). — Modifications de détail apportées à la réaction de Denigès: formation d'oxal-uramide (cristaux de forme caractéristique) quand on mélange une solution d'alloxane à 1 0/0 avec une solution de NI_3 à 5 0/0, CNH agissant comme catalyseur.

E. CATTELAÏN.

Contribution à l'étude des composés soufrés volatils; DIEMER W., STROHECKER R. et KELLER H. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **116**, 385-403). — Dosage de S des « composés soufrés volatils » existant dans divers aliments: viandes, fromages, œufs, etc. La méthode consiste à libérer SH_2 que l'on entraîne par distillation dans une solution de diméthyl-p-phénylènediamine et de Cl_3Fe : formation de bleu de méthylène (réaction de Caro) que l'on dose par colorimétrie.

E. CATTELAÏN.

Dosage de l'azote total des tabacs par les méthodes de Förster et Cunning-Atterberg; VLADIESCU I. et ZAPOROJANU I. (*Bull. de la culture et de la fermentation du tabac*, 1936, p. 141-148).

Sur la détermination de l'eau dans les matières végétales; CHOPIN M. (*C. R.*, 1939, **209**, 236-237). — On chauffe l'échantillon au-dessus de 200° dans une étuve spéciale et on dirige la vapeur d'eau produite dans un récipient contenant C_2Ca , à la sortie duquel l'acétylène est enflammé; la lampe ainsi constituée sert de détecteur pour la fin de l'émission. La méthode offre donc le grand avantage d'éviter toute chauffe inutile: elle permet d'atteindre une précision industriellement très satisfaisante.

Y. MENAGER.

Contribution à l'étude bromatologique des conserves de fruits (confitures et marmelades) de production argentine; BROITMAN J. (*Rev. Fac. Ciencias Químicas, La Plata*, 1938, **13**, 145-149). — Etude de la détermination de l'humidité, des matières solides totales et des matières solides insolubles des confitures et marmelades. Les méthodes les plus appropriées pour déterminer la teneur en eau sont les méthodes d'évaluation directe et principalement celle utilisant le solvant « A » (Y. P. F.). La détermination des matières solides totales peut se faire par différence et celle des matières solides insolubles en traitant par l'eau et, après filtration et lavage, en séchant à poids constant.

G. LAPLACE.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 200.000.000 DE FRANCS

Siège social : 21, rue Jean-Goujon - PARIS

Produits pour la Pharmacie



Antipyrétiques - Produits salicylés - Produits gaïacolés - Piperazine et ses sels - Bromures - Iodures - Glycérophosphates - Bismuth et ses sels - Anesthésiques, etc.

Produits pour l'Industrie



Acétate de cellulose - Solvants et Plastifiants cellulosiques - Accélérateurs de vulcanisation - Révélateurs photographiques - Produits chimiques pour l'industrie textile, la tannerie, l'industrie du froid, les extincteurs d'incendie, la céramique, la cristallerie, la verrerie, l'émaillerie, etc.

Produits pour la Parfumerie



Acétates, benzoates, salicylates : d'amyle, de benzyle, de terpényle, Acétates de linalyle, de géranyle - Alcools : benzylique, cinnamique, phényléthylique - Aldéhydes : anisique, cinnamique, benzoïque, phénylacétique - Citral, Citronnellol - Hydroxycitronnellal - Rhodinols Rhodiones - Vanilline - Rhodiarôme - Coumarine - Essences synthétiques, etc.