1940

JUILLET - DÉCEMBRE 1940
Fascicules nos 7-12

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

DOCUMENTATION

(SOMMAIRE page 2)

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

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

Rédacteur en chef du Bulletin :

G. CHAMPETIER,

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

Chefs de rubriques :

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

COMMISSION D'IMPRESSION :

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

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

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

Publication mensuelle subventionnée par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Etude de la fluorescence des matières colorantes ; Sen Gupta S. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 263-300). — Etude, au moyen du spectrophotomètre de König-Marten, de la fluorescence et du coefficient d'extinction des solutions alcooliques de dix colorants ; fluorescéine, éosine, rhodamine 6 G, rhoduline orange, rouge de Magdala, rhodamine B, acriflavine, benzoflavine, phloxine, phosphine 2 G. La capacité d'absorption par molécule croît avec la dilution jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle se vérifie la loi de Beer. Etude de l'absorption dans l'U-V. Pour la détermination du maximum de fluorescence et pour l'étude de ses variations avec la concentration, l'auteur a employé trois méthodes photométriques absolues consistant à mesurer la fluorescence dans les directions faisant, avec celle de la lumière excitatrice, les angles : 0, $\pi/2$ et π. Pour la fluorescéine, à 365 mμ, le rendement maximum de fluorescence est de 0,72, confirmation de l'observation générale selon laquelle le rendement de fluorescence reste constant tandis que croît la concentration jusqu'à une limite au delà de laquelle le rendement diminue. Critique du procédé de Wawilow (comparaison des intensités relatives de fluorescence pour une longueur d'onde donnée aux différentes concentrations). Le rendement de fluorescence a été trouvé grossièrement proportionnel à la longueur d'onde excitatrice. Détermination des conductivités moléculaires de quelques colorants purifiés en solution alcoolique. L'expérience montre qu'il n'y a pas de relation linéaire entre la conductivité moléculaire et la racine carrée de la concentration, même pour 0,01 M contrairement à la théorie de Debye-Hückel. Discussion des différents mécanismes d'extinction de la fluorescence. L'expérience confirmerait l'hypothèse de colorants sous forme d'ions micellaires, se brisant par dilution.

M. GRANDPERRIN.

Sur la tensio-activité II. Tensio-activité des isomères géométriques ; Giacalone A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 198-206). — Etude de la tensio-activité de quelques isomères géométriques. Dans le cas des acides maléique et fumarique, le second est plus tensio-actif que le premier. Pour les acides citraconique et mésaconique, on trouve au contraire que le premier (forme *cis*) est plus tensio-actif que le second. Le rapport entre les concentrations isocapillaires de ces 2 isomères est environ égal à 1,7. La comparaison de la tensioactivité de l'acide maléique avec celle des 2 acides homologues isomères mésaconique et citraconique dans le but de vérifier la règle de Traube montre que celle-ci se vérifie le mieux pour la paire acide maléique-acide mésaconique. Exposé de quelques considérations sur la disposition à la surface de l'eau des isomères optiques et géométriques ayant des tensio-activités différentes. M. MARQUIS.

Sur l'étalement des carbures aliphatiques sur les surfaces solides ; Herzog R. (*Monatsh.*, 1938, **72,** 41-51). — L'examen des métaux par diffraction électronique donnent souvent des cercles non visibles par les rayons X et qui sont dus à des corps gras cristallisés étalés sur la surface. On étudie la formation et la disparition de ces taches en utilisant des solutions de carbures gras dans les solvants volatils ou dans un autre corps gras. H. WAHL.

Sur une nouvelle application de la règle de Bredt ; Lukes R. (*Chemické Listy* (17), 1938, **32,** 313-315). — Considérations théoriques à propos de l'application de la règle de Bredt (sur les systèmes bicycliques) aux composés amidiques. CHWATT.

Quelques essais de réduction en chimie organique avec le silicium ; Rolett A. et Gantz H. (*Monatsh.*, 1938, **72,** 63-64). A température du bain-marie, en milieu sodique, on réduit les azoïques ou disazoïques en amines, mais les nitro-phénols ou nitro-acides ne se réduisent pas. L'anthraquinone donne le dianthrol, la dinitro-1.5-anthraquinone, la 1.5-nitro-aminoanthraquinone. L'indigo se cuve partiellement.

H. WAHL.

La vitesse des hydrogénations catalytiques. V ; Kailan A. et Albert O. (*Monasth.*, 1938, **72,** 169-178). — On utilise comme catalyseur du Ni réduit de son formiate à 350° et étudie la réduction des éthers oléique et cinnamique dérivés des alcools suivants ; méthylique, éthylique, *n*-propylique, *n*-butylique, *n*-amylique, ainsi que les cinnamates de phényle, benzyle-phényléthyle ; *o-m-p*-crésyle, *o-m-p*-chlorophényle et enfin les acides nonylénique et nervonique à 180°. On calcule la constante de vitesse et discute l'influence de la constitution sur cette constante. H. WAHL.

Note sur la préparation de catalyseurs pour l'hydrogénation à basse température ; Sully B. D. (*Chemistry Industry*, 1939, **58,** 282-284). — Ces catalyseurs sont obtenus par double décomposition entre SO_4Ni et CO_3Na_2 ; le carbonate basique de Ni est ensuite réduit à 310°. L'élimination de SO_4Na_2 doit être sensiblement totale et la présence de ce sel est recherchée non seulement dans le filtrat mais aussi dans le précipité qui est lavé par agitation et non sur l'essoreuse. Ce catalyseur donne des résultats satisfaisants dans l'hydrogénation de l'isopulégol en menthol et dans l'obtention de C_3H_7CHO et de C_4H_9OH à partir de l'aldéhyde crotonique. L. SAUVE.

L'influence du soufre dans la catalyse d'hydrogénation sous haute pression ; Fuchs O. et Brendlein H. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52,** 49). — Les recherches exposées montrent que la présence du soufre modifie considérablement les catalyseurs généraux d'hydrogénation et prolonge leur activité. On a d'abord étudié l'action de l'hydrogène sur de l'anhydride molybdique et des mélanges d'oxyde de fer et de magnésie ou d'alumine préalablement soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré ; ensuite on a déterminé les rendements obtenus dans l'hydrogénation au moyen de ces catalyseurs et sous une pression de 200 atmosphères, du naphtalène, du benzène, du *n*-hexanol, l'hydrogène étant additionné ou non de sulfure de carbone.

A. MORETTE.

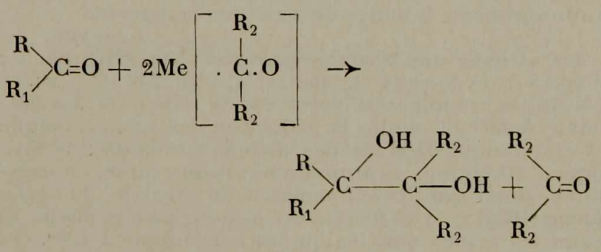
Sur le mécanisme des réactions de dégradation des composés organiques simples ; Patat F. et Küchler L. (*Z. Elektrochemie*, 1938, **44,** 908-912). — Remarques sur un mémoire précédent de Müffling et Maesz (*Z. Elektrochemie*, 1938, **44,** 428). La polémique est continuée par plusieurs réponses successives des uns et des autres. A. MORETTE.

Recherches sur les radicaux libres contenant

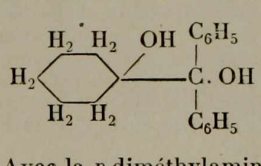
un noyau cyclohexanique. I. Sur le paracyclohexylphényldiphénylméthyle ; ZUGRAVESCO I. et Mme ZUGRAVESCO S. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, 1937, **19**, 85-92). — Dans le but de déterminer l'influence du cycle hexanique para-substitué sur le degré de dissociation (dimère $\rightleftarrows$ 2 radicaux) de l'hexaphényléthane, les auteurs préparent le radical libre nommé, par la suite d'opérations suivantes : cyclohexanol → chlorure → phénylcyclohexane (méthode Kursanov, milieu benzénique, présence $AlCl_3$) → *p*-cyclohexylacétophénone (Friedel-Crafts) → acide *p*-cyclohexylbenzoïque (technique Mayes, Turner) → ester méthylique (HCl gazeux) → *p*-cyclohexylphényldiphénylcarbinol (2 mol. bromure de phénylmagnésium + 1 mol. ester précédent) → *p*-cyclohexylphényldiphénylchlorméthane (par ébullition avec chlorure d'acétyle). Ce dérivé chloruré mis en présence d'Ag moléculaire en solution benzénique et en atmosphère de CO_2, donne à la température ordinaire une coloration jaune, qui après 4 heures d'ébullition devient orange foncé, stable. Cette couleur prouve la présence du radical libre. Un courant d'air décolore brusquement la solution (formation du peroxyde). (Français.) G. CARPÉNI.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

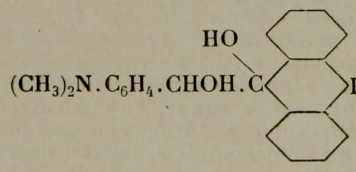
Pour la connaissance des métaux-cétyles ; la transposition avec les groupements carbonyles ; OPPENAUER R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 316-328). — L'auteur a trouvé que les pinacolates qui, en solution, sont dissociés en ce que l'on appelle des métaux-cétyle se transposent plus ou moins facilement avec les aldéhydes et les cétones de la façon suivante :



Cette réaction peut être interprétée comme une addition du cétyle sur la double liaison carbonyle. Les benz-pinacolates de BrMg, de Mg ou de Na réagissent avec la benzaldéhyde en donnant du triphényléthylène-glycol. Avec la *p*-benzoxy-benzaldéhyde, les benz-pinacolates de BrMg, MgI, Mg et ClMg donnent du benzoxy-phényldiphényléthylène-glycol. La cyclohexanone donne avec le benz-pinacolate de IMg le composé :

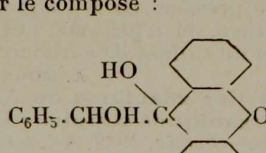


F. 129°,5-130°,5. Avec la *p*-diméthylamino-benzaldéhyde et l'anthrone-pinacolate de BrMg, il se forme le composé :



F. 150°-152°.

La benzaldéhyde donne avec le xanthone-pinacolate de MgBr le composé :

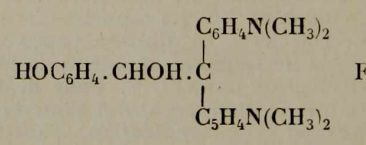


F. 192°-195°.

La *p*-benzoxy-benzaldéhyde donne avec le pinacolate de la cétone de Michler le composé :

$C_6H_5.COOC_6H_4.CHOH.C.(OH)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$

qui traité par KOH est transformé en :



F. 154°-156°.

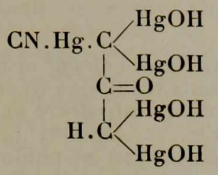
(Allemand.) M. MARQUIS.

Mercuration de l'acétyluréthane et de ses amides substituées ; SHAH L. D. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 149-151). — Les dérivés ont été préparés par l'action de l'acétamide-mercure en solution aqueuse ou alcoolique. Bis-acétyluréthane-mercure $C_{10}H_{16}O_6N_2Hg$, aiguilles incolores, F. 174°. Bis-acétylphénylcarbamide-mercure $C_{18}H_{18}O_4N_4Hg$, F. 205-206° (déc.). Bis-acétyl-*m*-tolylcarbamide-mercure, $C_{20}H_{22}O_4N_4Hg$, F. 196-197°. Bis-acétyl-*o*-tolylcarbamide-mercure. F. 209-210°. Bis-acétyl-*p*-tolyl-carbamide-mercure, F. 227-228° (déc.). Bis-acétyl-α-naphtylcarbamide-mercure $C_{26}H_{22}O_4N_4Hg$, F. 225-228° (déc.). Bis-acétyl-β-naphtylcarbamide-mercure, F. 215-216° (déc.). Bis-acétyl-1.3.4-xylylcarbamide-mercure $C_{22}H_{26}O_4N_4Hg$, F. 231-232° (déc.). Bis-acétyl-*p*-anisylcarbamide-mercure $C_{20}H_{22}O_6N_4Hg$, F. 222° (déc.). Bis-phényluréthane-mercure $C_{18}H_{20}O_2N_4Hg$, F. 203°. (Anglais.) Y. MENAGER.

Fixation de mercure sur les dérivés substitués du thymol ; RUDDY A. W. et BURT J. B. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 286-294). — Le nitroso-6-thymol traité par l'acétate Hg^{++} en solution C_2H_5OH fournit l'acétoxymercuri-2-nitroso-6-thymol $C_{12}H_{15}O_4NHg$ F. 147°,5 décomp. Ce corps traité par ClNa donne le chloromercuri-2-nitroso-6-thymol recristallisable en petites aiguilles jaunes ; par action de BrH sur le dérivé acétoxy on obtient des cristaux jaunes de bromomercuri-2-nitroso-6-thymol F. 152-153° décomp. En traitant le dérivé acétoxy par HONa, saturant par CO_2 on obtient l'oxyde d'hydroxymercuri-2-nitroso-6-thymol $C_{10}H_{11}O_2NHg$; Hg est attaché assez solidement au noyau, traité par HONa il s'oxyde en hydroxymercuri-2-isonitroso 6-thymoquinone. Il n'a pas été possible de fixer Hg sur lo nitroso-5-carvacrol. Le chloro-6-thymol peut également fixer l'acétate mercurique et donner l'acétoxymercuri-2-chloro-6-thymol $C_{12}H_{15}O_3HgCl$ F. 175-176° décomp., ce corps traité par I fournit l'iodo-2-chloro-6-thymol oxydé par CrO_4H_2 en iodo-2-thymoquinone ; comme le dérivé acétoxy nitrosé le dérivé acétoxychloré par ClNa et BrNa donne les dérivés chloro- et bromomercuri et l'oxyde par action de NaOH puis CO_2.

J. E. COURTOIS.

Sur une réaction ayant lieu entre l'oxycyanure de mercure et l'acétone en milieu alcalin ; BORDEIANO C. V. et STERESCO M. N. (*Bull. Soc. Sc. pharm. Roumanie*, 1938, **3**, 453-464). — Les solutions d'acétone et d'oxycyanure de Hg ne précipitent qu'après addition d'une solution de HONa. La poudre blanche obtenue après lavage et séchage présente certaines propriétés qui, analysées en détail, conduisent à la formule de constitution développée :



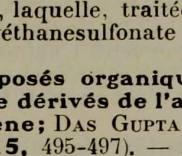
(Français.) G. CARPÉNI.

Sur le dithymol. Sa constitution. Ses dérivés mercurique et ioduré ; BORDEIANO C. V. et BRADISTEANO L. (*Bull. Soc. Sc. pharm. Roumanie*, 1938, **3**, 465-479). — Après avoir discuté la formule de constitution du dithymol, les auteurs indiquent les préparations, les propriétés, les analyses et les constitutions des produits suivants : 3.3'-diisopropyl-4.4'-dioxy-5.5'-dimercuriacéto-6.6'-diméthyl-diphényl (dimercuriacétodithymol) ; l'oxyde interne du 3.3'-diisopropyl-4.4'-dioxy-5.5'-dimercurihydroxy-6.6'-diméthyl-diphényl ; 3.3'-diisopropyl-4.4'-dioxy-5.5'-diiodo-6.6'-diméthyl-diphényl (diiodo dithymol) ; 3.3-diisopropyl-4.4'-diacétoxy-5.5'-diiodo-6.6'-diméthyl-diphényl. Ils étudient enfin la transformation du diiodo-dithymol en iodo-thymoquinone. (Français.) G. CARPÉNI.

La mercuration du thionaphtène ; CHALLENGER F. et MILLER S. A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1005-1008). — La réaction de Cl_2Hg sur le thionaphtène, dans l'alcool bouillant, fournit un *dérivé bis-chloromercuré* $C_8H_4S(HgCl)_2$, F. 279-281°, il n'a pu être obtenu de dérivé mono-chloromercuré ; avec l'acétate mercurique, dans CH_4O, on obtient, à chaud, un *bis-mercuriacétate*, et à froid, un *mono-mercuriacétate*, F. 207-208° ; ce dernier réagit avec le chlorure de propionyle pour donner la *thionaphtényl-2-éthylcétone*, F. 82-83°, *semicarbazone*, F. 204-205°, identique à la cétone obtenue par condensation du thionaphtène avec le chlorure de propionyle en présence de Cl_4Sn, et oxydée par le ferricyanure en *acide thionaphtène-carbonique-2*, F. 174-175°. La mercuration du thionaphtène se produit donc en 2 ainsi que la bromuration et la nitration. Le mono-mercuriacétate est transformé, par INa, en *di-thionaphtényl-mercure*, F. 322°. P. CARRÉ.

La décomposition thermique du β-éthoxy-éthanesulfonate chloro-mercurique ; LONDON J. D. et SCHULMAN N. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1066-1067). — La réaction $C_2H_5O.CH_2.CH_2.SO_2Na + Cl_2Hg =$ $C_2H_5O.CH_2.CH_2.HgCl + ClNa + SO_2$, n'a pu être réalisée, parce que le β-éthoxyéthanesulfonate chloromercurique $C_2H_5O.CH_2.CH_2.SO_2HgCl$, d'abord formé est déc. par la chaleur en donnant un dérivé éthylénique qui a été identifié sous la forme de *bis-(dichloro-2.5-phénylthio)-éthane* $(CH_2.S.C_6H_3Cl_2)_2$, F. 125°. Le β-éthoxyéthylthiol a été condensé avec le dinitrochlorobenzène en *sulfure de dinitro-2.4-phényle et de β-éthoxyéthyle*, F. 65-66°, oxydé en *sulfone* correspondante, F. 97°, laquelle, traitée par la pipéridine conduit au β-éthoxyéthanesulfonate de Na. P. CARRÉ.

Etude des composés organiques de l'arsenic. VIII. Synthèse de dérivés de l'arsindole à partir du phénylacétylène ; DAS GUPTA H. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 495-497). — *Phényl-1-chloro-3-arsindole* (I) (condensation du phényl acétylène avec

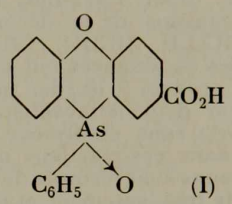


(I)

la phényldichlorarsine), huile jaune, Eb_{10} : 168-175° ; *picrate* F. 115-116° ; *chloromercurate*, cristaux (alcool), F. 232-233° ; *iodométhylate*, aiguilles (alcool), F. 152-153° ; *iodoéthylate*, aiguilles, F. 161° ; *acide o-carboxy-diphénylarsinique* $C_{13}H_{11}O_4As$ (oxydation de I par le perhydrol) cristaux (OH_2), F. 166°. — **IX. Synthèse de l'analogue arsenical de la succinimide ;** (*Ibid.*, 498-500). — Par la réaction de Fittig entre le chlorure de succinyle et la phényl-dichloroarsine en solution xylénique, on obtient la *succinyl-phénylarsine* : $(CH_2CO)_2As.C_6H_5$, huile, Eb_{10} : 119-120° ; *picrate* F. 117° ; *chloromercurate*, cristaux (alcool), F. 245° ; *iodométhylate*, aiguilles jaunes (alcool), F. 176° : *iodoéthylate*, F. 165-167° ; phényl-cyclotétraméthylène-arsine (réduction par Na + alcool), huile, Eb_{15} : 125-130° ; *iodométhylate*, F. 135-136° : *chloromercurate*, F. 160-162°.

M. GRANDPERRIN.

Le dédoublement optique de l'oxyde-10 de l'acide phényl-10-phénoxarsine-carbonique-2 ; LESSLIE M. S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1050-1054). — L'acide (I), a été dédoublé, par l'intermédiaire des



(I)

sels de morphine en ses composants *d*, F. 312-314°, $\alpha^{20}_{5791} = +36°,4$ dans l'ammoniaque diluée, *sel de morphine*, F. 241-243° (déc.), et *l*, F. 313-315°, $\alpha^{20}_{5791} = -29°,7$, *sel de morphine*, F. 245-246° (déc.). Les sels d'Am se racémisent lentement à 20° ; leur 1/2 période de vie à 80° est de 6,4 minutes. La réduction de ces acides actifs en acide phénylnoxarsine-carbonique fait disparaître leur activité optique. P. CARRÉ.

Mécanisme de l'attaque sulfurique de la triméthylarsine et de quelques sels d'arsonium quaternaires ; PETIT G. (*C. R.*, 1939, **209**, 111-113). — La triméthylarsine se transforme sous l'action de SO_4H_2 concentré en oxyde de triméthylarsine (réaction 1) ; la réaction est lente à froid, immédiate à 250° L'oxyde de triméthylarsine, stable jusqu'à 250°, est détruit quantitativement à 320° en 45 minutes (réaction 2). Le sulfate de tétraméthylarsonium, stable à 280°, est détruit quantitativement à 320° en 6 heures (réaction 3). Le sulfate de triméthylhydroxyéthylarsonium se dissocie en 4 phases (aboutissant à la réaction 4) ; il en est de même pour le sulfate de triméthylcarboxyéthylarsonium (réaction 5).

(1) $(CH_3)_3{\equiv}As + SO_4H_2 = (CH_3)_3{\equiv}AsO + OH_2 + SO_2$

(2) $(CH_3)_3{\equiv}AsO + 11\,SO_4H_2 =$ $As(OH)_3 + 3\,CO_2 + 14\,OH_2 + 11\,SO_2$

(3) $[(CH_3)_4{\equiv}As].OH + 15\,SO_4H_2 =$ $As(OH)_3 + 4\,CO_2 + 20\,OH_2 + 15\,SO_2$

(4) $[CH_3)_3{\equiv}As.CH_2.CH_2OH].OH + 17\,SO_4H_2 =$ $As(OH)_3 + 5\,CO_2 + 23\,OH_2 + 17\,SO_2$

(5) $[(CH_3)_3{\equiv}As.CH_2.COOH].OH + 15\,SO_4H_2 =$ $As(OH)_3 + 5\,CO_2 + 20\,OH_2 + 15\,SO_2$

Y. MENAGER.

Procédé de détection du chlorure de chlorovinylarsine (lewisite) ; FROGER C. (*C. R.*, 1939, **209**, 351-352). — Le procédé, extrêmement sensible, consiste à verser dans un détecteur Draeger ayant adsorbé des vapeurs de lewisite quelques gouttes d'une solution à 1 0/0 de tétroxyde d'osmium : il se forme au sein du gel de silice un anneau noir de O_2Os résultant de la réduction de O_4Os. La réaction, sans être spécifique, est caractéristique des substances non saturées fortement réductrices, Y. MENAGER.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Formation catalytique du méthane à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. V. Etude de l'effet promoteur sur le nickel catalyseur; Chakravarty K. M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 245-248). — La réduction de l'acétate de Ni pur est incomplète à 300°; l'addition de petites quantités d'un mélange de nitrate de cérium et vanadate d'ammonium ou de nitrate de cérium et acétate de chrome, à l'acétate de nickel entraîne une réduction plus complète du Ni et la catalyse de la réaction $2CO + 2H_2 = CO_2 + CH_4$ est très accélérée lorsqu'on emploie ce nickel impur comme catalyseur; on ne peut cependant conclure définitivement à l'influence accélératrice des promoteurs.

M. GRANDPERRIN.

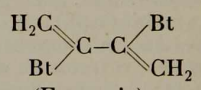
La combustion incomplète du méthane; Degens Jr. P. N. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **59**, 39-57). — Etude du mécanisme de la décomposition et de l'oxydation de HCO_2H, HCHO, CH_3OH et CH_4 à 600°-800°. Toutes les expériences ont été effectuées en faisant passer le produit à oxyder mélangé avec de l'air, à la pression d'une atmosphère dans un tube capillaire en quartz sans catalyseur à 600-800°. Les produits obtenus dans ces réactions ont été analysés et les résultats obtenus sont résumés dans des tableaux. A 800°, CH_4 s'oxyde très lentement et il se forme principalement CO, CO_2 et H_2O. Pour étudier l'influence exercée par CH_3OH ou par un de ses produits d'oxydation sur l'oxydation de CH_4, des expériences ont été faites avec des mélanges CH_4-CH_3OH-air. A 700°, tout CH_3OH est transformé et environ 40 à 60 0/0 du CH_4 sont oxydés. Les produits principaux de la réaction sont CO, H_2 et H_2O. L'oxydation plus grande de CH_4 dans ces conditions peut être attribuée à l'action activante d'un des produits d'oxydation de la combustion de CH_3OH dans le mélange gazeux. Les mélanges CH_4-HCHO-air et CH_3OH-HCHO-air brûlent déjà à 600° par suite de l'élévation de température produite par l'oxydation de HCHO. Par conséquent, la combustion de CH_4 en présence de CH_3OH est peut-être dûe simplement à une induction thermique. (Anglais.)

M. MARQUIS.

Equilibre de phase dans les systèmes d'hydrocarbures. Chaleur latente de vaporisation du propane et du n-pentane; Sage B. H., Evans H. D. et Lacey W. N. (*Ind. Eng. Chem.*) 1939, **31**, 763-767). — Détermination pour le propane entre 37°,7-76°,6 et entre 26°,6-93°,3 pour le *n*-pentane. Les résultats sont présentés sous forme de graphiques et de tables et sont en bon accord avec ceux qui ont été obtenus précédemment par Young.

L. SAUVE.

Le ditertiobutyl-2.3-butadiène, Backer H. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 643-661). — Les pinacols de la pinacoline chauffés avec des acides minéraux ou Cl_3P donnent parmi d'autres produits, un hydrocarbure $C_{12}H_{22}$: le *ditertiobutyl-2.3-butadiène* Eb. = 180°, $n_D^{15} = 1{,}1450$, $d_4^{15} = 0{,}7993$. Ce rendement le plus élevé en hydrocarbure est obtenu en traitant le pinacol de la pinacoline de Friedel (F. 74°,5) par Cl_3P. L'ozonisation de cet hydrocarbure en présence de H_2O donne du dipivaloyle et HCO_2H. Par l'action de Br_2 sur l'hydrocarbure, on obtient deux dibromures, l'un le *dibromo-1.4-ditertiobutyl-2.3-butène-2* cristaux, F. 96°-97°,5, aappartenant au système monoclinique. $a : b : c = 1{,}341 : 1 : 1{,}259$. $\beta = 107°12$. Formes observées : $r = \{101\}$, $m = \{110\}$, $q = \{011\}$, $R = \{\bar{1}01\}$ et l'autre le *dibromo-3.4-ditertiobutyl-2.3-butène-1* liquide visqueux brun clair. L'oxydation du dibromure cristallisé par O_3 donne 2 molécules de bromopinacoline qui a été identifiée par transformation sous l'action de la thiourée et de $(CH_3CO)_2O$ en *acétylamino-2-tertiobutyl-4-thiazole* F. 177°-178°. L'hydrocarbure $C_{12}H_{22}$ n'est pas hydrogéné par traitement par Na et l'alcool ni par chauffage avec Zn et CH_3CO_2H, mais traité par H_2 en présence d'oxyde platinique, il donne un dihydrure $C_{12}H_{24}$, le *ditertiobutyl-2.3-butène-1* Eb. = 183°-184°,5. L'hydrogénation complète de l'hydrocarbure se poursuit lentement vers 80° en donnant finalement un hydrocarbure saturé le *ditertiobutyl-2.3-butane* $C_{12}H_{26}$ Eb. = 191°-192°. L'ozonisation du ditertiobutyl-2.3-butène-1 donne le *ditertiobutyl-2.3-époxy-1.2-butane* $C_{12}H_{24}O_2$ $Eb_9 = 81°,5$-83°, $n_D^{15} = 1{,}4489$, $d_4^{15} = 0{,}8733$ que l'on obtient aussi en oxydant le dihydrure par l'acide perbenzoïque. En chauffant l'époxyde précédent en présence d'un acide, il se transforme en un mélange d'aldéhyde et de cétone. L'aldéhyde s'oxyde à l'air en donnant l'*acide ditertiobutyl-2.3-butyrique* $C_{12}H_{24}O_2$ F. 94°-95°. L'oxydation du ditertiobutyl-2.3-butadiène par l'acide perbenzoïque donne l'*époxy-3.4-ditertiobutyl-2.3-butène-1* $Eb_{10} = 70°$-73°, $d_4^{15} = 0{,}8704$, $n_D^{15} = 1{,}4505$, $[M]_D = 56{,}33$. Ce composé chauffé avec la dinitro-2.4-phénylhydrazine en présence de ClH donne une *dinitro-2.4-phénylhydrazone* F. 210°-211°. Le ditertiobutyl-2.3-butadiène ne donne pas de produits d'addition ni avec SO_2 ni avec l'anhydride maléique. Sa formule de structure est la suivante :



(Français) M. MARQUIS.

Sur les hexadiènes conjugués; Prevost C. (*C. R.*, 1939, **208**, 1589-1591). — L'auteur expose le résultat de ses expériences de déshydratation catalytique des deux hexénols $CH_2=CH-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3$ et $CH_3-CH=CH-CHOH-CH_2-CH_3$, en phase gazeuse sur alumine à 360° et sur bisulfate de Na à 170°, en vue d'obtenir l'hexadiène-1.3 (Eb. : 72°,5). Les mélanges obtenus sont constitués par les *hexadiènes*-1.4, 1-3 et 2.4, à l'exclusion semble-t-il de carbures alléniques et acétyléniques. Toutefois, la préparation de l'hexadiène-1.3 reste laborieuse car, s'il semble prouvé que la déshydratation la donne d'emblée, il doit s'isomériser par la suite plus ou moins complètement.

Y. MENAGER.

Acélylène et acide sulfurique; Milbauer J. (*Arhiv. za Hemiju, Zagreb*, 1938, **12**, 73-83). — Le passage de C_2H_2 sous pression à travers SO_4H_2 donne lieu à une coloration jaune-brun, due non aux impuretés mais à une réaction de C_2H_2 lui-même, réaction qui a pu être suivie par un procédé photochimique. Les substances qui fonctionnent comme catalyseurs actifs dans la méthode de Kjeldahl agissent ici encore pour accélérer la réaction; leur efficacité décroît dans le sens SO_4Hg, O_2Se, O_5V_2, SO_4Ag_2, O_3Mo. Le sulfate de Ca est sans action, tandis que le sulfate d'Am se comporte comme catalyseur négatif. L'influence de la concentration de SO_4H_2 et l'activité de SO_4Hg ont été étudiées systématiquement. L'action catalytique de Se et de son oxyde est très intéressante en ce qui concerne le mécanisme de la réaction de C_2H_2 sur l'acide.

Y. MENAGER.

Points de transition des dihalogène-éthanes; Morino Y. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 222-226). — Détermination du point de transition des 1.2-dihalogène-éthanes $C_2H_4Cl_2$: — 65°, $C_2H_4Br_2$: 8°,7, $C_2H_4I_2$: 26°,6.

K. YAMASAKI.

Sur la réactivité du tétrachlorure de carbone; Hofmann H. I. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 96). — Des expériences montrent la réactivité du tétrachlorure de carbone vis-à-vis de divers composés; celle-ci est influencée par la lumière (rayons ultraviolets). Etude de l'action de cet halogénure sur l'aniline et les huiles minérales.

A. MORETTE.

Addition de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle en présence de diverses substances. VII. Les effets du nickel en limaille et l'influence des antioxydants sur l'action de l'oxygène et du nickel réduit; URUSHIBARA Y. et TAKEBAYASHI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1938, **13**, 400-404). — On ajoute diverses substances indiquées au tableau dans le mélange du bromure d'allyle (24 g.) et d'acide bromhydrique (20 g.) puis on le laisse pendant trois jours à l'abri de la lumière dans le tube de pyrex scellé. Puis on examine le rendement des dibromo-propanes et le pourcentage de 1.3-dibromo-propane pour la totalité des dibromo-propanes. Les résultats sont les suivants :

N° des exp.	Substances ajoutées	Rendement des dibromo-propanes (0/0)	Pourcentage de 1,3-dibromo-propane
1	Rien (vide)	25	4
2	O_2 ..... 2,5 cm^3	53	96
3	Ni réduit..... 3,5 g.	55	91
4	Ni (limaille).... 7,0 g.	50	68
5	Diphénylamine. 0,5 g.	28	9
	O_2..... 2,0 cm_3		
6	Diphénylamine. 0,5 5 g.	55	81
	Ni réduit..... 3,5 g.		
7	Catéchol..... 0,3 g.	27	9
	O_2..... 2,0 cm_3		
8	Catéchol..... 0,3 g.	26	12
	Ni réduit..... 3,5 g.		
9	Hydroquinone.. 0,3 g.	25	7
	O_2 ..... 2,0 cm^3		
10	Hydroquinone.. 0,3 g.	29	20
	Ni réduit..... 3,5 g.		

F. EGAMI.

La nitration de l'isopentane, SEIGLE L. W. et HASS H. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 648-650). — A 380°, la nitration en phase vapeur de l'isopentane fournit 6 0/0 de nitrométhane, 6 0/0 de nitroéthane, 6 0/0 de nitro-2-propane, 19 0/0 de méthyl-2-nitro-2-butane, 27 0/0 de méthyl-3-nitro-2-butane, 12 0/0 d'un mélange de méthyl-2-nitro-1-propane et de nitro-2-butane et 24 0/0 d'un mélange de méthyl-2-nitro-1-butane et de méthyl-3-nitro-1-butane. Tous ces corps ont pu être séparés par rectification soigneuse mais il a été impossible de séparer les deux mélanges en leurs constituants. Si la nitration est effectuée à 420°, on observe une augmentation des rendements en nitro-2-propane (11 0/0) et en méthyl-2-nitro-1-butane (28 0/0) avec diminution pour le méthyl-2-nitro-2-butane (14 0/0) et le méthyl-3-nitro-2-butane (16 0/0). La présence de ces corps correspond bien avec l'application de la théorie des radicaux libres.

L. SAUVE.

Action des rayons ultraviolets sur la nitroglycérine; URBANSKI T., MALENDOWICZ W. et DYBOWICZ K. (*C. R.*, 1939, **209**, 103-105). — La nitroglycérine qui a été soumise, même pendant un temps très court, au rayonnement de l'arc au Hg se décompose ensuite spontanément et peu à peu, jusqu'à une certaine limite qui dépend de l'intensité de l'irradiation; il se produit en même temps une diminution de sa résistance à la chaleur. Le même effet de décomposition spontanée s'observe également sur d'autres esters nitriques explosifs, nitroérythrite, nitromannite, après action des radiations ultraviolettes. Y. MENAGER.

L'action des esters boriques sur les dérivés hydroxylés; WUYTS H. et DUQUESNE A. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 77-93). — Les esters réagissent facilement sur les dérivés hydroxylés avec formation du borate correspondant au dérivé hydroxylé et de l'alcool correspondant à l'ester. Par dosage de l'alcool libéré ou de l'acide borique du résidu, on peut faire servir la réaction à l'analyse fonctionnelle; elle s'applique aussi bien aux composés hydroxylés à fonctions multiples. Les auteurs ont utilisé le borate de propyle qu'ils ont fait agir sur des alcools primaires (alcool amylique de fermentation, géraniol, alcool benzylique), des alcools secondaires (alcool amylique secondaire, cyclohexanol, bornéol), un alcool tertiaire (diméthylbutylcarbinol), un polyol (glycol éthylénique), des phénols (phénol, *m*-crésol, gaïacol, hydroquinone, *p*-aminophénol), un phénol éther-sel (*p*-oxybenzoate de propyle), un aldéhyde phénol (aldéhyde salicylique) et des saccharides (glucose, saccharose). La technique consiste à chauffer le mélange au bain d'huile et à distiller l'alcool propylique puis, sous pression réduite, le borate de propyle en excès; le borate du dérivé mis en œuvre est lui-même distillé sous pression très réduite ou extrait par les moyens appropriés. L'aldéhyde salicylique a donné une réaction intéressante qui fera l'objet d'une étude approfondie. Y. MENAGER.

Réactions avec le nitrile d'amyle I et II; AJELLO T. et SIGILLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 57-72). — En faisant réagir le nitrite d'anyle en excès et en absence d'alcali ou d'acide sur les composés suivants : méthyléthylcétone, éther acétylacétique, éther benzoylacétique, éther succinique, diphénacyle et acétophénone, on obtient toujours les dérivés isonitrosés correspondants. Si dans les mêmes conditions, on fait réagir le nitrite d'anyle avec des phénols, on obtient toujours les dérivés nitrés. Discussion des conditions dans lesquelles ont lieu ces réactions. M. MARQUIS.

Sur l'estérification de l'alcool isoamylique; RAFFA L. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 14-18). — Les meilleures conditions pour l'estérification de l'alcool isoamylique au moyen de SO_4H_2 concentré sont les suivantes : chauffage en tube scellé de l'alcool avec 10 0/0 de son poids de SO_4H_2 concentré à 145-150° pendant 12 heures. M. MARQUIS.

Sur l'hydrolyse des monoesters α- et β-glycérophosphoriques; BALLY M. C. (*C. R.*, 1939, **208**, 1820-1822). — L'auteur a réalisé l'hydrolyse de ces esters dans des conditions telles que leur transposition ne pût se produire. Ses expériences établissent que, contrairement à ce qui était admis jusqu'ici, le β monoester glycérophosphorique est hydrolysé deux fois plus vite environ que son isomère α. Y. MENAGER.

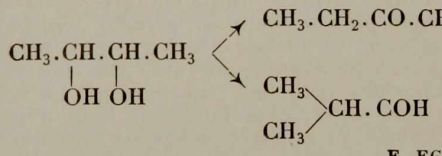
Sur la préparation de l'allylméthylcarbinol; STÖHR L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1138-1139). — L'auteur a réussi à obtenir l'allylméthylcarbinol avec un rendement de 55 0/0 de la théorie, par action de Mg sur le bromure d'allyle et l'aldéhyde acétique, en ajoutant à Mg, par petites portions, et successivement, le bromure d'allyle et l'aldéhyde acétique, dans l'éther.

P. CARRÉ.

Sur le l-citronnellol; DŒUVRE J. (*C. R.*, 1939, **208**, 1658-1660). — Le *l*-citronnellol qui se trouve dans les essences de rose et de géranium en mélange avec le géraniol, a pu être isolé à l'état structural unique par les réactions suivantes : déshydrogénation catalytique sur Cu à 215° sous 30 mm. donnant les aldéhydes séparables par rectification (*l-citronellal*, Eb_{10} : 86-87°; $d_4^{17} = 0,854$, $[\alpha]_{17}^{578} - 6°,21$, $[\alpha]_{17}^{546} - 7°,14$, $[\alpha]_{17}^{436} - 15°,12$) : puis réduction du *l*-citronnellal par C_2H_5OMgCl, fournissant le *l-citronnellol*, liquide rosé, Eb_{10} : 108-109°, $d_4^{18} = 0,859$, $n_C^{18} = 1,4539$, $n_D^{18} = 1,4576$, $n_F^{18} = 1,4635$, $[\alpha]_{18}^{578} - 2°,15$, $[\alpha]_{18}^{546} - 2°,40$, $[\alpha]_{18}^{436} - 4°,38$; *allophanate* F. 106-107°. Ce *l*-citronnellol contient au moins 99 0/0 de la forme isopropylidénique β, *diméthyl-3.7-octène-6-ol*, CH_3-$C(CH_3)$=CH-CH_2-CH_2-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_2OH, qui est le véritabe citronellol, à l'exclusion de la forme isomérique méthylénique α. Y. MENAGER.

Isolement du β.γ-butylène-glycol et ses transpositions pinacoliques; AKABORI S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1132-1134). — On a isolé le β.γ-butylène-glycol à partir de « Syoyu », sauce japonaise. En le

distillant avec de l'acide sulfurique à 25 0/0 on a obtenu de la méthyléthyl-cétone et de l'isobutyl-aldéhyde.



F. EGAMI.

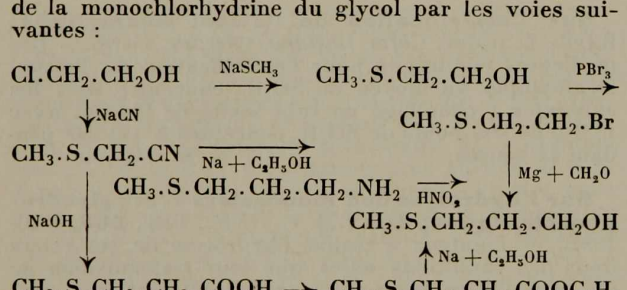
Une méthode simple pour la synthèse du méthionol, γ-méthylmercapto-propylalcool; KANEKO T. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59,** 1139-1141). — Le méthylmercaptan, en contact avec de l'alcool allylique, s'additionne bien sur la double liaison du dernier de la façon suivante :

$$CH_2{=}CH.CH_2OH + CH_3.SH \rightarrow CH_3.S.CH_2.CH_2.CH_2OH$$

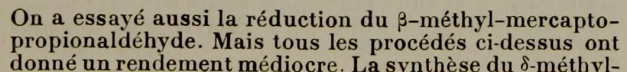
Cette réaction est accélérée par le sel de mercure, l'oxygène et la lumière. En leur présence, le rendement peut être presque théorique à la température ordinaire.

F. EGAMI.

Sur les synthèses du méthionol ; AKABORI S., KANEKO T. et MOCHIZUKI (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59,** 1135-1138). — On a synthétisé le méthionol à partir de la monochlorhydrine du glycol par les voies suivantes :

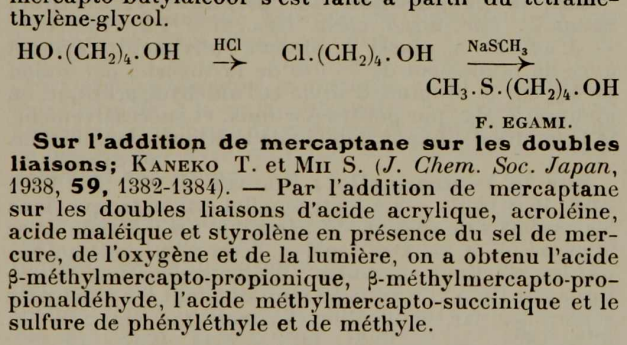


On a essayé aussi la réduction du β-méthyl-mercapto-propionaldéhyde. Mais tous les procédés ci-dessus ont donné un rendement médiocre. La synthèse du δ-méthyl-mercapto-butylalcool s'est faite à partir du tétraméthylène-glycol.



F. EGAMI.

Sur l'addition de mercaptane sur les doubles liaisons; KANEKO T. et MII S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59,** 1382-1384). — Par l'addition de mercaptane sur les doubles liaisons d'acide acrylique, acroléine, acide maléique et styrolène en présence du sel de mercure, de l'oxygène et de la lumière, on a obtenu l'acide β-méthylmercapto-propionique, β-méthylmercapto-propionaldéhyde, l'acide méthylmercapto-succinique et le sulfure de phényléthyle et de méthyle.



F. EGAMI.

Sur la synthèse du méthionol; AKABORI S. et KANEKO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14,** 1-2). — La synthèse de méthionol est faite d'après la réaction suivante :

$$CH_2{=}CH.CH_2OH + CH_3SH = CH_3.S.CH_2.CH_2.CH_2OH$$

Sels de mercure, oxygène et la lumière accélèrent la réaction comme catalyseurs. (Allemand.)

K. YAMASAKI.

Sur les acétales β-chlorobutyriques; WIEHTERLE O. et VAVRECKA J. (*Chemické Listy* (5), 1939, **33,** 76-77). — L'auteur a obtenu et caractérisé les composés suivants : diméthylacétal du β-chlorbutyraldéhyde, diéthylacétal du β-chlorbutyraldéhyde, di-*n*-propylacétal du β-chlorbutyraldéhyde, di-*n*-butylacétal du β-chlorbutyraldéhyde et di-iso-butylacétal du β-chlorbutyraldéhyde. CHWATT.

Déshalogénation de l'iodhydrine du phénylpropénylglycol symétrique et isomérisation de l'époxyde correspondant; DEUX Y. (*C. R.*, 1939, **208,** 2002-2004). — 1° L'addition de IOH sur le phényl-1-pentadiène-1.3 C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CH_3, donne une iodhydrine du phénylpropénylglycol symétrique, que la déshalogénation argentique transforme, par transposition hydrobenzoïnique, en un produit aldéhydique non saturé, Eb_{14} : 142-143°, *semicarbazone* F. 166-167°. La fixation de IOH s'est donc effectuée sur la liaison éthylénique voisine du C_6H_5, ce qui prouve que le phényle l'emporte sur le méthyle ; d'autre part, dans la déshalogénation, le radical propényle se comporte comme un radical aromatique, et non comme un radical aliphatique qui donnerait lieu à une transposition vinylique. 2° L'époxyde Eb_{14} : 143-144°, préparé par action de HOK sur la chlorhydrine correspondante, s'isomérise en donnant le même aldéhyde ramifié, donc la même transposition hydrobenzoïnique. Y. MENAGER.

Sur le phénylpropyloxyéthanol : propriétés, dérivés; HALASZ A. (*C. R.*, 1939, **209,** 319-321). — L'auteur a étudié le phénylpropyloxyéthanol :

$$C_6H_5\text{-}(CH_2)_3\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH$$

aux points de vue : 1° propriétés physiques (solubilité dans l'eau, tension superficielle, viscosité), dont la comparaison avec celles de C_6H_5-$(CH_2)_3$-OH fait ressortir l'influence du groupement éthoxy ; 2° comportement envers les agents d'oxydation habituels (MnO_4K, Cr_2O_3, H_2O_2, PbO), qui tous rompent la fonction éthoxy ; 3° action de IH qui coupe également cette fonction avec formation partielle de CH_3-CH_2-I ; formation des principaux esters et esters-oxydes, dont la note donne les constantes physiques. Y. MENAGER.

Etude des solutions d'acide nitrique dans l'éther éthylique; DALMON R. (*C. R.*, 1939, **209,** 413-414). — Les mesures d'absorption dans l'ultraviolet des solutions éthérées de NO_3H ont été reprises. Le coefficient d'extinction moléculaire est rigoureusement constant dans tout le domaine des concentrations qui peuvent aller jusqu'à 30 0/0. Cela prouve que les particules absorbantes n'ont qu'une seule forme, que Hantzsch supposait être la forme non dissociée de NO_3H. Cependant les essais de nitration faits avec ces solutions ayant tous été négatifs, et la forme non dissociée étant précisément toujours l'agent actif de la nitration, on doit conclure que NO_3H n'existe pas dans l'éther sous la forme admise par Hantzsch, mais sous la forme d'une combinaison avec l'éther, ce qui explique que le coefficient d'extinction soit indépendant de la concentration. Y. MENAGER.

Les spectres d'absorption infra-rouge de l'acé-

taldéhyde, du paraldéhyde et des α et β-trithioacétaldéhydes ; GERDING H. et LECOMTE J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 614-637). — Détermination des spectres d'absorption infra-rouge de l'acétaldéhyde gazeux et liquide (région 7-14 μ), du paraldéhyde liquide (7-20 μ), des α et β-trithioacétaldéhyde solides (7-14 μ) et des solutions de ces composés dans CS_2 (7-20 μ). Discussion des vibrations appartenant aux fréquences trouvées pour l'acétaldéhyde. En comparant le spectre Raman du paraldéhyde avec son spectre d'absorption infra-rouge, on en conclut que la molécule de ce composé à l'état liquide n'est pas plane. Le nombre de vibrations actives dans l'absorption infra-rouge et dans l'effet Raman a été déduit pour une configuration *cis* (avec les 3 groupements CH_3 sur le même côté de l'anneau, symétrie probable C_{3v}) et une configuration *trans* (un des groupements CH_3 est du côté opposé de l'anneau, symétrie probable C_s), en séparant les modes de vibration de la molécule en ceux caractéristiques de l'anneau C_3O_3–, des groupements CH_3 etc. L'hypothèse que dans le paraldéhyde liquide il existe un équilibre interne entre les molécules *cis* et *trans*, avec prépondérance de la forme *cis* semble être la plus probable. En l'absence d'une série complète de mesures de polarisation pour les raies Raman du paraldéhyde, un choix bien déterminé ne peut être fait. Les molécules de l'α et du β-trithioacétaldéhyde possèdent aussi des anneaux qui ne sont pas plans. D'après les résultats de l'effet Raman et de l'absorption infra-rouge, il semble bien que l'on puisse attribuer à la forme β la configuration *cis* en accord avec la conclusion tirée par Chattaway et Kellett (*J. Chem. Soc.*, 1930, 1352) de leurs expériences sur l'oxydation de ces composés. La concordance des spectres du paraldéhyde et des 2 formes du trithioacétaldéhyde dans la région 2600-3100 cm^{-1} est bonne, ce qui montre la justesse de la séparation, en une première approximation, des vibrations de ces molécules en celles de l'anneau, des groupements CH_3, etc.
(Anglais) M. MARQUIS.

Sur l'oxydation des aldéhydes par l'oxygène atmosphérique ; RIECHE A. (*Z. angew. Chem.*, 1938, **51,** 707).

Sur l'oxydation sulfochromique ménagée des composés organiques à fonctions oxygénées ; POLONOVSKI M. et LINDENBERG A. (*C. R.*, 1939, **209,** 46-47). — Quand on soumet les alcools ou les aldéhydes propyliques, butyliques et amyliques à l'action oxydante d'une solution de $Cr_2O_7K_2$ N/50 dans SO_4H_2 à 20 0/0, la consommation en oxygène déduite du titrage de l'excès de bichromate est toujours supérieure à celle qu'exige la transformation du CH_2OH ou du CHO en CO_2H. Il se produit en effet une attaque concomitante de la chaîne hydrocarbonée qui se poursuit pour les chaînons attaqués jusqu'au stade acide acétique. Le rapport des molécules primitives uniquement transformées en acide correspondant, aux molécules ayant subi l'oxydation multiple, est constant pour chaque alcool dans des conditions expérimentales déterminées, ce qui a permis d'établir une série de dosages chromométriques précis de ces composés.
Y. MENAGER.

Le spectre Raman de l'acétaldéhyde et du paraldéhyde ; GERDING H. et RIJNDERS G. W. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 603-608). — Etude du spectre Raman du paraldéhyde liquide à 15° et 59°. On n'a observé aucune influence perceptible de la température sur le spectre Raman de ce composé. Les résultats obtenus sont en majeure partie en bon accord avec les déterminations faites à la température ordinaire par Kahovec-Kohlrausch et Wood. Le spectre Raman obtenu pour l'acétaldéhyde liquide est en bon accord avec les derniers résultats de Kohlrausch-Köppl.
(Anglais.) M. MARQUIS.

Le spectre Raman des α et β-trithioacétaldéhydes et du monothioparaldéhyde ; GERDING H. et KARSTEN J. G. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 609-613). — Détermination des spectres Raman des solutions d'α-trithioacétaldéhyde (F. 101°), de β-trithioacétaldéhyde (F. 126°) et de monothioparaldéhyde (F. 54°) dans CCl_4. D'après les résultats obtenus dans le cas des 2 trithioacétaldéhydes, il semble très probable que la forme β possède la configuration *cis* en accord avec les conclusions que Chattaway et Kellett avaient déduites d'une étude chimique de ces composés. (Anglais) M. MARQUIS.

Sur la formation de cétones aliphatiques supérieures dans la décomposition thermique des graisses ; HOLLEMAN L. W. J. et KOOLHAAS D. R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 666-674). — En chauffant des graisses à des températures comprises entre 200° et 350° et particulièrement en présence de catalyseurs comme Fe, il se forme des cétones aliphatiques supérieures par réaction entre des paires de molécules d'acides gras. Dans le cas de l'huile de noix de coco, on a isolé une de ces cétones que l'on a identifiée comme étant la *n-12-pentacosanone* $C_{11}H_{23}COC_{13}H_{27}$ F. 59°,5. La synthèse de cette cétone a été réalisée en chauffant un mélange d'acides laurique et myristique avec de la poudre de Fe. (Anglais) M. MARQUIS.

Oxydation intermoléculaire de l'acide oléique ; BRAMBILLA M. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28,** 444-454). — L'acide oléique chauffé à 325° environ dans une atmosphère d'azote subit une auto-oxydation donnant lieu à une démolition partielle de la molécule avec formation de CO_2, d'acide caprylique, d'acide sébacique et d'un résidu insaponifiable constitué principalement d'hydrocarbures non saturés du type éthylénique. Par distillation fractionnée, on a séparé de l'insaponifiable : à la pression ordinaire un octylène et un décatylène ; sous 20 mm. un hexadécylène et enfin dans un vide plus poussé (0,005 mm.) d'autres fractions en faibles quantités qui n'ont pu être analysées. La partie insaponifiable présente de bonnes propriétés siccatives.
M. MARQUIS.

Synthèse d'acides gras de haut poids moléculaire ; OCHIAI E. et SHIMIZU M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58,** 302-303). — L'héptadécylamine est obtenue par la réaction de Curtius sur l'hydrazide de l'acide stéarique $C_{17}H_{35}CO.NH.NH_2$ F. 114° et l'uréthane de cet acide F. 61°. Le chlorure de stéaryle se combine à la quinine pour donner un ester huileux sel Pt décomp. 217°, ClH F. 69° et à la tropine pour donner un éther F. 49°,8 picrate F. 96°,8, perchlorate F. 94°,5.
(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Purification des acides oléique et élaïdique, systèmes binaires entre les acides oléique, élaïdique, palmitique et stéarique, technique de la cristallisation à basse température ; SMITH J. C. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 974-980). — Les acides oléique et élaïdiques (*cis* et *trans*) ont été soigneusement purifiés par cristallisation fractionnée : la technique de la filtration à basse température est décrite. L'étude des systèmes binaires entre les acides oléique, élaïdique, palmitique et stéarique montre que la symétrie réduit la tendance à former des composés mixtes du type élaïdique-palmitique. L'eutectique oléique-palmitique, F. 12°,1, renferme 94-95 0/0 d'acide oléique. P. CARRÉ.

Présence et structure de l'acide hexadécénoïque (palmitoléique) dans l'huile de soja : HILDITCH T. P. et JASPERSON H. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58,** 187-189). — Cette huile renferme environ 0,5 0/0 d'acide Δ^9-hexadécénoïque (I) accompagné d'une

petite quantité d'acide hexadécadiénoïque. L'acide (I) est identique à celui qui est extrait des graisses animales ou des huiles de Poisson. Les résultats précédemment obtenus (1,5 0/0) étaient faussés par la présence, dans la fraction en C_{16}, d'acide en C_{18} et de substances non saponifiables, non saturées et de points d'ébullition peu élevés. L. SAUVE.

Chloralides. La condensation du butylchloral avec les acides α-hydrocarboxyliques ; Shah N. M. (*J. Indian Chem. Soc* , 1939, **16,** 285-286). — *Butylchloralide de l'acide citrique* (condensation en présence de SO_4H_2 concentré) cristaux rhombiques (éther + éther de pétrole), F. 187-188° ; *butylchloralide de l'acide malique*, F. 139° ; *butylchloralide de l'acide tartrique*, aiguilles (CH_3CO_2H ou C_2H_5OH), F. 156°.

M. GRANDPERRIN.

Acide β-iso-propylglutaconique; Ranganathan S. K. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1939, **16,** 67-70). — *α-Cyano-β-isopropylglutaconate d'éthyle* (isobutyrylacétate d'éthyle + cyanacétate d'éthyle potassé), Eb_3 : 145°, $d_{25}^{25}=1,0588$; son hydrolyse en présence de ClH fournit la *dihydroxy-2.6-isopropyl-4-pyridine*, prismes (alcool) F. 213-214° et l'*acide trans-β-isopropylglutaconique*, plaques rectangulaires (acétone), F. 142° ; ce dernier peut être converti en son isomère *cis*, F. 129°,5-130°,5 par passage à l'état d'anhydride.

M. GRANDPERRIN.

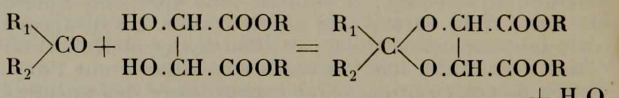
Isomérisation de l'ester méthylmaléique par les acides chlorhydrique et bromhydrique; Simamura O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14,** 22-28). — L'isomérisation de l'ester méthylmaléique en ester méthylfumarique est causée par HBr et HCl en l'absence de solvant et aussi en solution de CCl_4. L'oxygène n'a aucune influence sur cette isomérisation. (Anglais.)

K. YAMASAKI.

Les éthers de l'acide méthanetétracarboxylique; Backer H. J. et Lolkema J. (*Rec Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 22-33). — En faisant agir un excès d'un éther de l'acide chloroformique sur le dérivé sodé d'un éther de l'acide méthanetricarboxylique, les éthers suivants de l'acide méthanetétracarboxylique ont été obtenus : *éther tétra-n-propylique* Eb_{10} : 195°,5-196°, $n_D^{20}=1,4387$; *éther tétraisopropylique* F. 76°, Eb_{12-13} : 176°. Les cristaux sont rhombiques $a:b:c=0,927:1:0,504$; formes observées : $a=\{100\}$, $n=\{210\}$, $o=\{111\}$; *éther tétra-n-butylique* $Eb_{1,5}$: 184-185°, $n_D^{20}=1,4427$; *éther tétra-isobutylique* Eb_3 : 177-178° ; $n_D^{20}=1,4397$; *éther tétra-butylique sec.* cristaux F. 42-43°, $Eb_{2,5}$: 173-174° ; *éther tétra-n-amylique* $Eb_{2,5}$: 215-215°,5, $n_D^{20}=1,4449$; *éther tétraméthyl-4-butylique* $Eb_{4,5}$: 214-217, $n_D^{20}=1,4442$; *éther tétra-diéthylméthylique* $Eb_{2,5}=184°$; *éther-tétra-n-décylique* $Eb_{0,001}$: 240-241°, $n_D^{20}1,4552$; *éther tétracyclohexylique* F. 110° cristallise dans le système rhombique $a:b:c=0,739:1:0,663$. Forme $o=\{111\}$; *éther diméthylique diisopropylique* $Eb_{2,5}$: 141°, F. — 5°, $n_D^{20}=1,4313$; *éther monoéthylique triisopropylique* $Eb_{2,5}$: 140-141°, $n_D^{20}=1,4292$; *éther triisopropylique monobutylique sec.* F. 35-36°, Eb_5 : 167-168° ; *éther triisopropylique monocyclohexylique* $Eb_{2,5}$: 172-173°, $n_D^{20}=1,4547$; *éther triisopropylique monophénylique* F. 73°,5-74°, crist. tricliniques $a:b:c=1,171:1:1,364$, $\alpha=92°7'$; $\beta=101°55'$; $\gamma=76°12'$; formes observées : $a=\{101\}$, $b=\{010\}$, $c=\{001\}$, $r=\{101\}$, $q=\{011\}$, $m=\{110\}$, $Q=\{0\bar{1}1\}$, $R=\{\bar{1}01\}$; *éther triisopropylique mono-p-tolylique* F. 62-63°. En chauffant le méthanetétracarboxylate tétraéthylique avec l'urée en présence de C_2H_5ONa, on obtient un produit qui chauffé avec ClH donne naissance à l'acide barbiturique. En chauffant l'éther tétraéthylique avec un excès d'aniline, on obtient la malonanilide et la carbanilide. Les éthers de l'acide méthane-tétracarboxylique ont des points de fusion plus élevés que ceux des éthers correspondants de l'acide méthane-tétracétique. (Français.) M. MARQUIS.

Etude de l'effet Raman. 99e communication. Esters des acides mono et polybasiques; Kohlrausch K. W. F. et Sabathy R. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 303-309). — Etude des chlorocarbonates de : isopropyle, butyle normal, amyle normal, trichlorométhyle-métacarbonate de di-*n*-propyle, diisopropyle, di-*n*-butyle, di-*n*-amyle. Malonates diéthylique et dibutylique tertiaire, éther tétraéthylique des acides éthane-1.1.2.2-tétracarbonique-, propane-1.1.3.3-, butane-1.1.4.4-, pentane-1.1.5.5- et cyclobutane-1.1.2.2-tétracarbonique-butyrate d'isopropyle. La fréquence CO est toujours plus faible dans les éthers ClCOOR que dans les chlorures $ClCOCH_2R$. Elle est plus grande dans CH_3CO_2R ou $CO(OR)_2$ que dans CH_3COCH_2R ou $CO(CH_2R)_2$. Entre $ClCOCH_2R$ et ClCOOR, il y a un écart systématique de 40 à 100 cm^{-1} dans le domaine $\nu<1000$ cm^{-1}. De 500 à 600 cm^{-1} apparaissent des raies supplémentaires chez les chlorures. En passant des formiates aux carbonates on observe une raréfaction des raies dans le domaine 700 à 1000 cm^{-1} malgré l'augmentation du nombre des atomes. On attribue cela à la symétrie C_{2v} de la molécule ROCO.OR. H. WAHL.

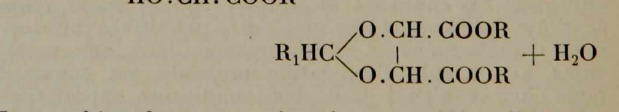
Synthèse de quelques dérivés cycliques de l'acide tartrique par condensation de ses esters au moyen des cétones aliphatiques (activité optique et structure chimique de l'acide tartrique. V.); Tsuzuki Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14,** 19-21). — Le schéma de réaction est :



La synthèse des composés suivants a été réalisée :

	R_1	R_2	R_3
1.	CH_3	C_2H_5	C_2H_5
2.	CH_3	C_3H_7	C_2H_5
3.	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
4.	C_3H_7	C_3H_7	C_2H_5
5.	CH_3	C_5H_{11}	C_2H_5
6.	CH_3	C_6H_{10}	C_2H_5
7.	CH_3	C_6H_5	CH_3
8.	CH_3	C_6H_5	C_3H_7
9.	CH_3	C_2H_5	$(CH_3)_2CH$

Synthèse de quelques dérivés cycliques de l'acide tartrique par condensation de ses esters au moyen des aldéhydes aromatiques (activité optique et structure chimique de l'acide tartrique. VI); Tsuzuki Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14,** 35-39). — Le schéma de réaction est :



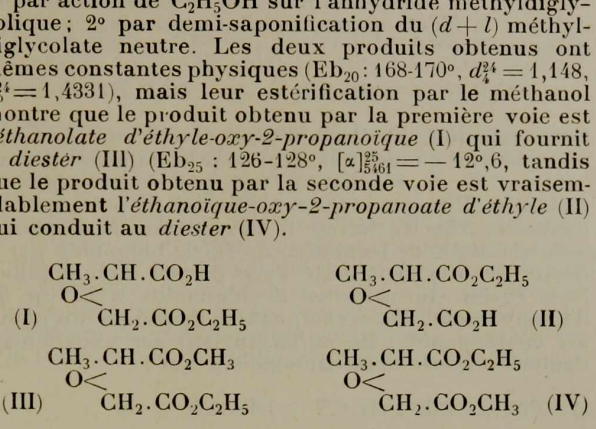
La synthèse des composés suivants a été réalisée :

	R_1	R		R_1	R
1.	o-$NO_2C_6H_4$	C_2H_5	10.	$C_6H_5CH=CH$	C_3H_4
2.	m-$NO_2C_6H_4$	C_2H_5	11.	$CH_2.O$	C_2H_5
3.	p-$NO_2C_6H_4$	C_2H_5			
4.	o-OHC_6H_4	C_2H_5			
5.	m-OHC_6H_4	C_2H_5			
6.	p-$CH_3OC_6H_4$	C_2H_5	12.	C_6H_5	C_3H_7
7.	o-ClC_6H_4	C_2H_5	13.	C_6H_5	C_4H_9
8.	m-ClC_6H_4	C_2H_5	14.	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$
9.	p-ClC_6H_4	C_2H_5			

(Anglais.) C. YAMASAKI.

Sur les méthyldiglycolates acides d'éthyle;

VIÈLES P. et AMIR M. (*C. R.*, 1939, **209**, 457-459). — Le $(d+l)$ méthyldiglycolate acide d'éthyle a été préparé : 1° par action de C_2H_5OH sur l'anhydride méthyldiglycolique ; 2° par demi-saponification du $(d+l)$ méthyldiglycolate neutre. Les deux produits obtenus ont mêmes constantes physiques (Eb_{20} : 168-170°, $d_4^{24} = 1,148$, $n_D^{24} = 1,4331$), mais leur estérification par le méthanol montre que le produit obtenu par la première voie est l'*éthanolate d'éthyle-oxy-2-propanoïque* (I) qui fournit le *diester* (III) (Eb_{25} : 126-128°, $[\alpha]_{5461}^{25} = -12°,6$, tandis que le produit obtenu par la seconde voie est vraisemblablement l'*éthanoïque-oxy-2-propanoate d'éthyle* (II) qui conduit au *diester* (IV).



Y. MENAGER.

Etude de déshydratation catalytique ; CHATTERJEE S., SANYAL M. et GOSWAMI M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 399-401). — Préparation d'amines secondaires aliphatiques par passage sur la thorine ou l'alumine d'un mélange de vapeurs d'éther oxyde et de NH_3 : $R_2O + NH_3 \rightarrow OH_2 + R_2NH$. Les meilleurs rendements ont été pour $R = C_2H_5$: 6 0/0 (O_3Al_2 à 250°) ; n-C_3H_7 : 8 0/0 (O_2Th à 300° ; n-C_4H_9 : 2 0/0 (O_3Al_2 à 250°) ; n-C_5H_{11} : 3,6 0/0 (O_2Th à 300°). En substituant l'aniline à NH_3 on obtient, à partir de l'oxyde d'éthyle, la *diéthylaniline* avec un rendement de 86 0/0 (O_3Al_2 à 370-375°). M. GRANDPERRIN.

Sur les polyamines aliphatiques VIII ; VAN ALPHEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 544-549). — En traitant le dibromo-1.10-décane par un excès de diamino-1.2-éthane, on obtient comme produit principal le *bis-(aminoéthylamino)-1.10-décane* (**I**), masse cristalline blanche, F. 37° (*tétrapicrate* F. 194°). Condensé avec l'isocyanate de phényle ou l'isosulfocyanate de phényle **I** donne respectivement le *bis-{phényl-3'-([phényl-3'''-uréido)-2''-éthyl]-1'-uréido}-1.10-décane*, F. 207° et le *bis-{phényl-3'-[phénylthiouréido-2''.3''-éthyl]-1'-thiouréido}-1.10-décane*, F. 185°. **I** peut fixer 2 molécules de CS_2 en donnant un produit d'addition qui chauffé forme le *bis-(thio-2'-tétrahydroimidazolyl-1')-1.10-décane*, F. 166°. En traitant **I** par C_6H_5CHO et en réduisant le produit de condensation par Na dans C_2H_5OH, on obtient le *chlorhydrate du bis-[benzylamino-éthyl-2']-amino{-1.10-décane*, F. 265° (décomposition). Ce dernier composé se condense avec C_6H_5CHO en donnant le *bis-(phényl-2'-benzyl-3'-tétrahydroimidazolyl-1')-1.10-décane*, F. 139°. Dans la réaction entre le diamino-1.2-éthane et le dibromo-1.10-décane, il se forme à côté de la tétramine, une hexamine, le *diamino-1.10-tétra-aza-3.14.17.28-triacontane*, F. 36° qui ne donne pas de dérivés cristallisés et des amines insolubles dans l'éther qui sont des produits de condensation plus élevés. L'hexamine peut fixer 6 molécules d'isosulfocyanate de phényle, ce qui prouve qu'elle a une chaîne droite. (Anglais.) M. MARQUIS.

Sur les combinaisons métalliques complexes des acides α-aminés optiquement actifs ; LIFSCHITZ I. et SCHOUTEDEN F. L. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 411-422). — Les auteurs ont préparé les sels complexes des acides *d*-glutamique et *l*-aspartique avec les métaux suivants : Cu, Ni, Co, Zn, Mn et Cd et ont étudié leur comportement polarométrique et photochimique. Les solubilités anormales présentées par ces sels dépendent de phénomènes d'hydratation et de déshydratation. L'existence d'une isomérie *cis-trans* n'a pu être démontrée. L'hypothèse d'une activité totale (double) des sels des métaux lourds bivalents avec les acides α-aminés actifs est jusqu'à présent sans fondement. (Allemand) M. MARQUIS.

Sur la coloration rouge des sels ferriques avec le glycocolle IV ; LANGER A. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 5-13 ; voir *Bull. Soc. Chim.*, 1938, p. 210). — Pour éclaircir la constitution des sels obtenus en traitant Cl_3Fe par le glycocolle, on a étudié l'état colloïdal des solutions colorées, l'absorption spectrale, le transport ionique ainsi que le titrage potentiométrique et conductométrique de Cl_3Fe par le glycocolle. Les résultats obtenus montrent que les solutions rouges que donnent Cl_3Fe avec le glycocolle sont des solutions vraies et que la coloration doit être attribuée aux complexes formés. Les mesures spectrophotométriques montrent que la formation du composant coloré est terminée en majeure partie lorsque 4 molécules de glycocolle ont réagi avec 1 atome de Fe. Les titrages potentiométrique et conductométrique n'ont pas donné de résultats très nets, mais ceux-ci n'excluent pas la formation de complexes du type $Cl_3Fe.Cl_2FeOH$ 1 à 4 $NH_2CH_2CO_2H$. L'étude du transport ionique montre que l'ion porteur de la coloration rouge a une charge positive. L'ensemble de ces essais physicochimiques démontre que le glycocolle seul ne forme pas de sels complexes internes avec Fe et que dans les chlorures basiques qui ont été isolés, l'acide aminé est uniquement lié aux dépens de forces dipolaires. (Français.) M. MARQUIS.

Une méthode générale de synthèse des acides α-aminés avec le benzamidomalonate d'éthyle ; REDEMANN C. E. et DUNN M. S (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 341-348). — L'alanine, l'acide aspartique, la glycine, la leucine, l'acide glutamique, la phénylalanine et la valine peuvent être synthétisés par condensation de composés halogénés adéquats avec le benzamidomalonate d'éthyle, suivie d'hydrolyse et de décarboxylation. M. T. REGNIER.

Racémisation de la benzyl-l-cystéine avec une nouvelle méthode de préparation de la d-cystine ; WOOD J. L. et DU VIGNEAUD V. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 109-114). — La racémisation de la benzyl-*l*-cystéine est obtenue par l'action d'un excès d'anhydride acétique sur la solution aqueuse du sel de sodium. La benzyl-*d.l*-cystéine ainsi obtenue est transformée en son dérivé formylé qui, par l'intermédiaire du sel de brucine, permet l'obtention de la benzyl-*d*-cystéine. Celle-ci est convertie, par réduction, en *d*-cystéine qui oxydée donne la *d*-cystéine. M. T. REGNIER.

La congélation des solutions comme méthode d'investigation de quelques problèmes de chimie pure. XIII. Les équilibres cristaux-liquide dans les mélanges contenant les antipodes de l'acide dichlorosuccinique et de la lactamide ; TIMMERMANS J., VAN LANCKER T. et JAFFE J. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 33-70). — 1° Dédoublement de l'acide dichlorosuccinique racémique. Il a été réalisé au moyen de l'α-phényl-éthylamine gauche et droite. Le dédoublement de l'amine a lui-même été fait en formant par l'acide malique gauche les *l*-malates acides de *d*- et *l*-α-phényléthylamine, le premier de ces sels précipitant seul. L'acide dichlorosuccinique racémique a été préparé en chlorurant dans l'obscurité une solution aqueuse de fumarate de Na saturée de ClNa. Puis l'acide mis en solution a été additionné de la quantité équivalente de *d*-α-phényléthylamine : tandis que le *l*-dichlorosuccinate formé reste en solution, le *d*-dichlorosuccinate précipite et, décomposé par SO_4H_2, fournit l'acide *d*-dichlorosuccinique. Le sel *l* isolé des eaux-mères fournit de même un acide impur qu'on traite par

la *l*-α-phénylamine ; tandis que le *d*-dichlorosuccinate reste en solution, le *l*-dichlorosuccinate précipite et permet d'obtenir l'acide *l*-dichlorosuccinique pur. 2° Dédoublement de l'acide lactique. Après essai de différentes méthodes, il a été réalisé par cristallisation spontanée d'une solution de lactate de Zn et d'Am inactif [méthode de Purdie (*J. Chem. Soc.*, 1893, **63,** 1143; 1895, **67,** 616)] ; les sels doubles actifs obtenus ont été ensuite transformés en lactamides actives par l'intermédiaire du lactate de méthyle actif qu'on a saturé de NH_3 sec. 3° Les courbes de congélation de 25 systèmes d'antipodes contenant tous l'un des corps précédents ont été déterminées, ce qui a permis de confirmer et d'étendre les relations de configurations entre les antipodes de différentes substances, et en particulier, de relier par la découverte du racémique actif de la *l*-(+)-asparagine avec l'acide *d*-(+)-dichlorosuccinique, deux demi-séries déjà connues. *d-α-phényléthylamine*, $[\alpha]_D^{22} = +39°,58$; *l-α-phényléthylamine*, $[\alpha]_D^{22} = -38°,88$; *d-dichlorosuccinate de d-α-phényléthylamine*, F. 140° ; *l-dichorosuccinate de l-α-phényléthylamine*, F. 145° ; *acide d-dichlorosuccinique*, F. 168°, $[\alpha]_D^{17} = +79°,3$; *acide l-dichlorosuccinique*, F. 166°, $[\alpha]_D^{16} = -78°,3$; *d*-(+)-*lactate d'Am et de Zn*, $[\alpha]_D^{20} = +10°,9$; *l*-(—)-*lactate d'Am et de Zn*, $[\alpha]_D^{19,7} = -10°,9$; *d*-(+)-*lactate de méthyle*, Eb_{18} : 52°, $[\alpha]_D^{18} = +8°,06$; *l*-(—)-*lactate de méthyle*, Eb_{20} : 55°, $[\alpha]_D^{18} = -8°,10$; *d*-(+)-*lactamide*, F. 54°, $[\alpha]_D^{20} = +21°,2$; *l*-(—)-*lactamide*, $[\alpha]_D^{18} = -21°,3$.

Y. MENAGER.

Rapports entre l'activité chimique et l'absorption dans l'ultra-violet de certaines molécules organiques. I. Etude du spectre d'absorption des dérivés chlorés des amides substituées de l'acide malonique; RAMART P., NAIK K. G. et MEHTA C. M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 421-425). — Suite de l'étude de Ramart, Naik et Trivedi (*Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1,** 525) sur les malonamides simples. Mesures correspondant aux dianilide, di *o*- et di-*p*-toluidides, di-*m*-(chloro)-toluidide, di-xylidide-1.3.4, di-heptylamide, di-benzylamide, mono-*p*-toluidide et mono-chloro-anilide de l'acide dichloromalonique, anilide di-*o*- et di-*p*-toluidide de l'acide chlorométhyl-chloromalonique. Les courbes d'absorption sont semblables à celles des dérivés de l'acide non chloré toutefois déportées vers le visible, et ne comportant plus la bande secondaire due au groupe CH_2. La nature des radicaux reliés aux carbonyles détermine la position et l'allure de ces courbes, tandis que l'extension de l'absorption vers le visible dépend du poids moléculaire des radicaux fixés aux groupes NH. Les chaînes ouvertes fournissent des courbes simples, tandis que les cycles font apparaître plusieurs bandes. — **II. Vitesse de saponification des dérivés chlorés des amides substituées de l'acide malonique ;** NAIK K. G. TRIPADI R. K. et MEHTA C. M. (*Ibid.*, 426-432). — La vitesse de saponification prise comme test d'activité chimique subit les mêmes variations que l'absorption dans l'ultra-violet.

M. GRANDPERRIN.

Recherches sur les dérivés de la cyanamide de calcium; V. Formation de guanidine par la réduction électrolytique de la dicyan-diamide ; SUGINO K. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60,** 111-121). — Par électrolyse en solution sulfurique diluée (1 0/0), la dicyan-diamide donne d'abord un composé, $C_2H_8N_4$. En poursuivant l'électrolyse, il est hydrolysé en guanidine, ammoniaque et formaldéhyde. Le produit intermédiaire semble être NH_2-C(NH)-NH-NH-CH_3 en milieu acide et NH_2-C-(NH)-NH-NH_2=CH_2 en milieu alcalin. En se basant sur ses recherches, l'auteur suppose que la guanidine est en réalité constituée par 2 isomères en équilibre : $NH_2C(NH).NH.CN \rightleftarrows NH_2.C(NH).NH.NC$.

F. EGAMI.

Recherches sur les dérivés de la cyanamide de calcium. VI et VII ; SUGINO K. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60,** 267-275, 351-365). — La dicyan-diamide conduit par la réaction avec le sel d'ammonium aux sels de guanidine :

$$C_2H_4N_4 + 2NH_3.HX \rightarrow 2C_2H_5N_3.HX$$

Cette réaction est étudiée avec divers sels d'ammonium fondus, ou bien avec leur solution aqueuse. Le mécanisme de la réaction n'était pas encore éclairci, mais il semble que la biguanidine soit un produit intermédiaire. Afin d'éclaircir le mécanisme, on a étudié : *a*) la condition de formation du sel de biguanide par la fusion de dicyan-diamide avec du sel d'ammonium ; *b*) la fusion du mono-sel de biguanide avec du sel d'ammonium ; *c*) la décomposition thermique du mono-sel de biguanide. En se basant sur ses expériences, l'auteur propose le mécanisme suivant :

(1) $NH_2.C(NH).NH.CN + NH_3.HX \rightarrow (NH_2.C(NH).NH.C(NH).NH_2)HX$

(2) $(NH_2.C(NH).NH.C(NH)NH_2)HX \rightarrow (NH_2.C(NH).NH_2)HX + NH_2CN$

ou $(NH_2.C(NH).NH.C(NH)NH_2)HX \rightarrow (NH_2.C(NH).NH_2)HX + 1/2NH_2.C(NH)NH.CH$

(3) $NH_2.CN + NH_3HX \rightarrow (NH_2.C(NH)NH_2)HX$

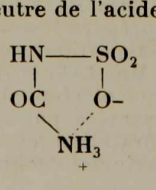
ou $1/2NH_2.C(NH.CN + 1/2NH_3.HX \rightarrow 1/2(NH_2.C(NH)NH.C(NH)NH_2)HX$

F. EGAMI.

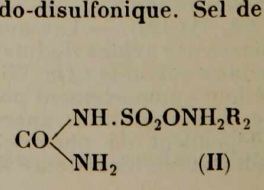
Combinaisons moléculaires de dérivés de l'urée ; OCHIAI E. et KUROYANAGI S. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58,** 263-266). — La butyrylurée ne se combine pas avec les phénols. La méthylurée donne des combinaisons molécule à molécule avec le *p*-nitrophénol, F. 90°. La phénylurée se combine molécule à molécule avec le *p*-nitrophénol, le résorcinol F. 111°,5 ; elle donne en outre une combinaison non isolée avec 5 molécules de résorcinol.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

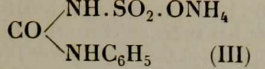
Acide cyanique et acide sulfurique ; LINHARD M. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1938, **535,** 267). — L'action de SO_4H_2 sur l'acide cyanique (OC=NH), dans l'éther absolu, à — 60°, en proportion 1 : 1, conduit d'abord à l'acide carbamido-sulfonique, qui perd spontanément CO_2 et se transforme en acide amino-sulfonique : $HOOC\text{-}NH\text{-}SO_2OH \rightarrow H_2N\text{-}SO_2OH$. Les mêmes acides en proportion 1 : 2 donnent naissance d'abord à l'acide sulfamide-dicarbonique qui, perdant CO_2, fournit d'abord l'acide sulfamide-carbonique lequel se transpose immédiatement en acide carbamino-sulfonique de constitution probable (I). Par l'action des bases aliphatiques (R_2NH) sur I, on obtient un sel d'ammonium (II), hydrolysé aisément avec formation d'urée. Au contraire par action de $C_6H_5NH_2$ on obtient III, F. 135°, $C_7H_{11}O_4N_3S$. Le phénol réagit de façon analogue et donne le sel d'ammonium de l'acide phényluréthane-sulfonique (remplacement de $-NHC_6H_5$ par $-OC_6H_5$ dans III) ; les alcools aliphatiques conduisent à des composés analogues à II et à III). Si on fait agir l'eau avec précaution sur I on obtient le sel d'ammonium neutre de l'acide carbamido-disulfonique. Sel de dié-



(I)



(II)



(III)

thylammonium d'acide carbamido-sulfonique (II) $C_5H_{15}O_4N_3S$, F. 156° (déc.), sel d'éthylammonium $C_3H_{11}O_4N_3S$, F. 130°. M. MONTAGNE.

Relation entre la saveur et la constitution des hydrazides des acides carboxyliques et de leurs dérivés ; BLANKSMA J. J. et BAKELS H. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 497-513). — Les hydrazides des acides malonique, succinique et citrique qui sont des substances sucrées ont été condensées avec un certain nombre d'aldéhydes et de cétones. Dans le cas des hydrazides malonique et succinique, les dérivés obtenus sont amers et la saveur décroît lorsque la grosseur du groupement alcoyle augmente. Les dérivés de la trihydrazide de l'acide citrique sont insolubles et sans goût. Les esters des acides phtalique, isophtalique et téréphtalique ont été traités par l'hydrate d'hydrazine et les hydrazides obtenues ont été condensées avec des aldéhydes et des cétones. Les hydrazides sont en général sans saveur et les produits de condensation sont soit légèrement amers, soit sans saveur. Les hydrazides de quelques acides hydroxy-2-méthylbenzoïques obtenus en ouvrant le noyau lactone du phtalide, du nitro-6-phtalide et de l'amino-6-phtalide ainsi que les hydrazides de la méconine et de l'amino-méconine ont une saveur amère. L'amertume est plus accentuée dans la nitro-5-hydroxy-2-méthylbenzhydrazide. Dans le cas du phtalide et de la méconine la saveur amère diminue lorsque l'on passe de ces composés à leurs nitro-dérivés et de ceux-ci aux dérivés aminés. Les produits de condensation des hydrazides précédentes avec les aldéhydes et les cétones sont pour la plupart sans saveur. (Anglais.) M. MARQUIS.

COMPOSES AROMATIQUES

Condensation d'acétylène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. I ; NODZU R. et RI KAN EI (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1304-1310). — On a étudié la condensation d'acétylène avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium (10 0/0 de benzène) aux températures variées (0°-10°, 20°-60° et surtout à 80-85°). Les produits de réaction dépendent de la température. A basse température se forme peu de substance huileuse et résineuse et beaucoup de substances solides insolubles. A haute température se forment seules substances huileuses et résineuses solubles. En interrompant la réaction à haute température, on obtient surtout les substances huileuses. Les produits sont : éthylbenzène (20 0/0, buténylbenzène (1 0/0), diphényl-éthane asymétrique (30 0/0), substances huileuses au point d'ébullition élevé (10 0/0) et substances résineuses solubles (40 0/0). Parmi les substances au point d'ébullition élevé, on a reconnu diméthyl-dihydro-anthracène, *p*-butényl-(1-phényl)-éthylbenzène et *o*- et *p*-di-(1-phényl-éthyl)-benzène. F. EGAMI.

Isomérisation de l'isostilbène en stilbène par l'acide bromhydrique en présence d'oxygène et des métaux ferromagnétiques ; URUSHIBARA Y. et SHIMAMURA O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1938, **13**, 566-569). — 1° Isostilbène dans la solution benzénique saturée d'oxygène. On ajoute de la solution benzénique concentrée de BrH à la solution benzénique d'isostilbène (5 0/0) saturée d'air (oxygène) de sorte que la concentration du BrH soit 0,01 *n*. Puis on la laisse à l'abri de la lumière. On reconnaît la formation de stilbène. M S. Kharasch et ses collaborateurs ont rapporté un résultat négatif, qui s'expliquerait par l'insuffisance de l'oxygène et de la durée de réaction. 2° Isomérisation en présence de fer réduit et des autres métaux sans le dissolvant. On a examiné l'action du nickel réduit, du fer réduit, du noir de platine, du noir de palladium et du cuivre réduit sur l'isomérisation d'isostilbène en présence d'acide bromhydrique. Tous les métaux examinés ont accéléré l'isomérisation, mais on a reconnu que les deux premiers métaux ferromagnétiques ont une action beaucoup plus forte que les autres. 3° Les influences des antioxydants. Si on expose à la lumière le tube scellé qui contient de l'isostilbène et de l'acide bromhydrique à l'abri de l'air, on reconnaît immédiatement la formation de cristaux de stilbène. Cette réaction est complètement inhibée par le catéchol. Tandis que le diphénylamine ne l'empêche pas. F. EGAMI.

Etude de l'effet Raman. 97e communication. Benzènes polysubstitués. XII. Dérivés para ; PAULSEN O. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 244-267). — Etude de la polarisation des raies des toluènes substitués en *p*-$X.C_6H_4CH_3$ et des *p*-anisols $X.C_6H_4OCH_3$ avec X=NH_2, OH-OCH_3, CH_3, F, Cl, Br.I, du *p*-dichlorobenzène, *p*-chloraniline et chlorobromobenzène. Avec l'appareil d'étude des poudres, étude de l'hydroquinone, des phénylènediamines, du diiodobenzène, des hydroxy et iodo-aniline. Appareil pour étude de la polarisation (cf. (*Z. phys. Chem.* B, 1936, **33**, 368). — **98e communication ;** (*Ibid.*, KOLBRAUSCH K. W. F. et PAULSEN O. (*Ibid.*, p. 268-289). — Discussion des résultats et recherche des modèles. H. WAHL.

Les réaction de la di-(β-hydroxyéthyl)-amine, de la méthylamine et de l'éthylamine avec les halogénonitrobenzènes ; WALDKÖTTER K. F. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 132-138). — La di-(β-hydroxyéthyl)-amine donne avec le chlorure de picryle deux substances : l'*ester monopicrique de la di-(β-hydroxy-éthyl)-amine* F. 154° et le *trinitro-2.4.6-[di-(β-hydroxyéthyl)-amino]-1-benzène* F. 245°. La nitration de ce dernier composé donne le *nitrate de N-(trinitro-2.4.6-phényl)-N-(β-hydroxyéthyl)-aminoéthyle* F. 198°. La di-(β-hydroxyéthyl)-amine donne avec le dinitro-2.4-chlorobenzène le *dinitro-2.4-[di-(β-hydroxyéthyl)-amino]-1-benzène* F. 99° (*dérivé diacétylé* F. 77° ; *ester dinitrique* F. 103°) et avec le dichloro-1.3-dinitro-4.6-benzène le *dinitro-4.6-bis-[di-(β-hydroxyéthyl)-amino]-benzène* F. 126°. Aucun composé cristallisé n'a pu être obtenu en faisant réagir la di-(β-hydroxyéthyl)-amine avec le dinitro 3.4-chlorobenzène, le dichloro-1.4-nitro-2-benzène, le dichloro-1.3-dinitro-4.5benzène ou les dérivés bromés correspondants. En faisant réagir CH_3NH_2 et $C_2H_5NH_2$ avec le dichloro-1.4-nitro-2-benzène, le chloro-1-dinitro-3.4-benzène, le dichloro-1.3-dinitro-4.6-benzène, le dichloro-1.3-dinitro-4.5-benzène, le chloro-4-dinitro-2.6-anisol ou les dérivés bromés correspondants, on a obtenu un certain nombre d'amines déjà connues dont les dérivés acétylés et nitrés ont été préparés. Les propriétés de ces composés sont résumées dans un tableau. (Anglais.) M. MARQUIS.

Sur l'action du mélange sulfo-nitrique sur le dinitro-3.6-bromo-5-pseudocumène ; RINKES I. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 218-226). — L'acide obtenu à partir du nitrate de Huender est malgré son point de fusion constant un mélange de 2 acides isomères : les acides diméthyl 2.4-dinitro-3.6-bromo-5-benzoïque et diméthyl-3.6-dinitro-2.5-bromo-4-benzoïque. L'auteur a pu identifier l'ester méthylique du premier acide avec l'ester méthylique de l'acide diméthyl-2.4-dinitro-3.5-bromo-5-benzoïque obtenu synthé-

tiquement et il a pu identifier deux produits de décomposition du deuxième acide avec des dérivés du *p*-xylène. Au cours de ce travail, les composés suivants ont été préparés : *ester méthylique de l'acide diméthyl-2.4-dinitro-3.6-bromo-5-benzoïque* (action du mélange sulfonitrique sur l'ester méthylique de l'acide diméthyl-2.4-bromo-5-benzoïque) F. 173°-174°. En traitant l'acide diméthyl-2.4-bromo-5-benzoïque par le mélange sulfonitrique, on obtient l'*acide diméthyl-2.4-dinitro-3.6-bromo-5-benzoïque* F. 232°. On a obtenu de la même façon l'*ester méthylique de l'acide diméthyl-3.6-dinitro-2.5-bromo-4-benzoïque* F. 142° et l'*acide diméthyl-3.6-dinitro-2.5-bromo-4-benzoïque* F. 233°. La saponification du *diméthyl-1.2-cyano-4-bromo-5-benzène* F. 105° donne l'*acide diméthyl-1.2-bromo-5-benzoïque-4* F. 197° (*ester méthylique* F. 29° ; *dérivé dinitré de l'ester méthylique* F. 126°). En décarboxylant l'acide obtenu à partir du nitrate de Huender par la quinoléine et le chromite de Cu, on obtient le *diméthyl-1.4-dinitro-2.5-bromo-3-benzène* F. 97° qui traité par le mélange sulfonitrique donne le *diméthyl1.4-trinitro-2.5.6-bromo-3-benzène* F. 209° qui a été préparé en nitrant le bromo-*p*-xylène. La réduction partielle du diméthyl-1.4-dinitro-2.5-bromo-3-benzène par Cl_2Sn dans ClH alcoolique donne le *diméthyl-1.4-nitro-2-bromo-3-amino-5-benzène* F. 97-98°. Par désamination, réduction et bromuration de ce composé, on obtient le diméthyl-1.4-amino-2-dibromo-3.5-benzène F. 65° identique au composé obtenu à partir de la *p*-xylidine. (Allemand.) M. MARQUIS.

L'action de l'hydrazine, de la méthylhydrazine et de la diméthylhydrazine sur quelques halogénonitrobenzènes ; VIS B. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 387-410). — α-(*Dinitro-2.4-phényl*)-β.β-*diméthylhydrazine* (action du chloro-1-dinitro-2.4-benzène sur la diméthylhydrazine asymétrique) F. 109°. L'α-(*dinitro-2.4-phényl*)-α.β-*diméthylhydrazine* F. 105° a été préparée de la même façon. α-(*chloro 3-dinitro-4.6-phényl*)-β.β-*diméthylhydrazine* (action de la diméthylhydrazine asymétrique sur le dichloro-1.3-dinitro-4.6-benzène) F. 121°. En traitant ce composé par Na dans CH_3OH ou par Na dans C_2H_5OH, on a obtenu respectivement l'α-(*méthoxy-3-dinitro-4.6-phényl-*)-β.β-*diméthylhydrazine* F. 151°, et l'α-(*éthoxy-3-dinitro-4.6-phényl*)-β.β-*diméthylhydrazine* F. 177°. En le chauffant avec CH_3NH_2 en tube scellé, il se forme l'α-(*méthylamino-3-dinitro-4.6-phényl*).β.β-*diméthylhydrazine* F. 179°. α-(*Chloro-3-dinitro-4 6-phényl*)-α.β-*diméthylhydrazine* F. 141° (*dérivé éthoxylé*, F. 119° ; *dérivé méthylaminé*, F. 180°). (β.β-*Diméthylhydrazino*)-*3-dinitro-4.6-phénylhydrazine* (action de l'hydrate d'hydrazine sur l'α-(chloro-3-dinitro-4.6-phényl)-β.β-diméthylhydrazine) F. 206°. En oxydant ce composé par Cl_3Fe à 2 0/0, on obtient le *tétranitro-4.6.4'.6'-di-*(β.β-*diméthylhydrazino*)-*3.3'-azoxybenzène*, F. 194° et en l'oxydant par MnO_4K en solution aqueuse, il se forme l'α-(dinitro-2.4-phényl)-β.β-diméthylhydrazine. En chauffant à l'ébullition la méthylhydrazine avec l'α-(chloro-3-dinitro-4.6-phényl)-β.β-diméthylhydrazine, on obtient l'α-[(β.β-*diméthylhydrazino*)-*3-dinitro-4.6-phényl*]-α-*méthylhydrazine* F. 169° et du di-(α-méthylhydrazino)-1.3-dinitro-4.6-benzène. (α.β-*Diméthylhydrazino*)-*3-dinitro-4.6-phénylhydrazine* (action de l'hydrate d'hydrazine sur l'α-(chloro-3-dinitro-4.6-phényl)-α.β-diméthylhydrazine) F. 181° (*dérivés avec la benzaldéhyde* F. 238° et le *furfurol* F. 209°. α-[(α.β-*diméthylhydrazino*)-*3-dinitro-4.6-phényl*)-α-*méthylhydrazine* (action de la méthylhydrazine sur l'α-(chloro-3-dinitro-4.6-phényl)-α.β-diméthylhydrazine F. 165° (*dérivés avec la benzaldéhyde* F. 158° et le *furfurol* F. 178°). En faisant réagir le dichloro-1.3-dinitro-4.5-benzène avec la diméthylhydrazine asymétrique, on obtient l'α.α-*di-*(*dichloro-4.6-nitro-2-phényl*)-β.β-*diméthylhydrazine* F. 165°. Avec la diméthylhydrazine symétrique, il se forme l'α.β-*diméthyl-*α.β-*dichloro-4.6-nitro-2-phényl*)-*hydrazine* F. 156°. En faisant réagir le dibromo-1.3-dinitro-4.5-benzène avec les mêmes diméthylhydrazines, on obtient l'α.α-*di-*(*dibromo-4.6-nitro-2-phényl*)-β.β-*diméthylhydrazine* F. 173° et l'α.β-*diméthyl-*α.β-(*dibromo-4.6-nitro-2-phényl*)-*hydrazine* F. 152°. L'α-(dinitro-2.4-phényl)-α-méthylhydrazine, l'α-(nitro-2-chloro-4-phényl)-α-méthylhydrazine, l'α-(nitro-2-bromo-4-phényl)-α-méthylhydrazine, le dinitro-4.6-dihydrazino-1.3-benzène, le dinitro-4.6-di-(α-méthylhydrazino)-1.3-benzène, la (β.β-diméthylhydrazino)-3-dinitro-4.6-phénylhydrazine et l'α-[(β.β-diméthylhydrazino)-3-dinitro-4.6-phényl]-α-méthylhydrazine se condensent avec les aldéhydes et les cétones en donnant des dérivés bien cristallisés. Voir au mémoire la description de ces composés. (Anglais.) M. MARQUIS.

Sur l'action d'un mélange nitro-sulfurique sur le dinitro-3.6-bromo-5-pseudocumène ; RINKES I. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 538-543). — *Chlorure de diméthyl-2.5-dinitro-3.6-bromo-4-benzyle* (action d'un mélange sulfonitrique sur le chlorure de diméthyl-2.5-bromo-4-benzyle) F. 139°. Ce composé a été transformé en *iodure* F. 166° et *nitrate* F. 155°,5-156°. On a préparé de la même façon le *chlorure* F. 128°, l'*iodure* F. 153° et le *nitrate* F. 154° de *diméthyl-2.4-dinitro-3.6-bromo-5-benzyle*. Le nitrate de Huender (voir *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 218) est un mélange de nitrate de diméthyl-2,5-dinitro-3.6-bromo-4-benzyle et de nitrate de diméthyl-2.4-dinitro-3.6-bromo-5-benzyle. (Allemand.) M. MARQUIS.

La chimiothérapie des infections bactériennes. I. Synthèse de quelques dérivés de la sulfanilamide ; GANAPATI K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 525-531). — Synthèse de composés de formule générale $p\text{-}CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}C_6H_4SO_2NHR$ en vue de préparer les sels d'or correspondants et d'examiner leur action sur les tuberculeux. Les essais de préparation des amino-phényl-ω-allylthiourées à partir des phénylène-diamines correspondantes et de l'isothiocyanate d'allyle donnent respectivement les *m- ou p-phénylène-bis-*(ω-*allylthiourée*) : dérivé para, aiguilles prismatiques (alcool) F. 200° ; *m-acétamino-phényl-*ω-*allylthiourée* (réduction de la *m*-nitroacétanilide et condensation avec isothiocyanate d'allyle, feuillets (alcool) F. 182° ; l'amine correspondante est instable ; *p-acétaminophényl-*ω-*allylthiourée* (*p*-acétophénylènediamine + isothiocyanate d'allyle), plaques rectangulaires (alcool dilué) F. 175° ; *p-aminophényl-*ω-*allylthiourée*, plaques rhomboédriques (alcool dilué) F. 118-120° brunissant à l'air ; *chlorhydrate*, nodules (C_2H_5OH) F. 230°. *Acide p-*(ω-*allylthiourée*)-*cinnamique* (acide *p*-aminocinnamique + isothiocyanate d'allyle) prismes jaunes (eau) F. 171° ; l'*acide m'*est en aiguilles (alcool dilué) F. 177° (déc.) *p-*(ω-*allylthiourée*)-*phénylsulfamide* (*p*-sulfanilamide + isothiocyanate d'allyle) aiguilles (alcool) F. 182°) *p-*(ω-*allylthiourée*)-*phénylsulfonyl-p'-sulfonamido-anilide* $CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2NH\text{-}C_6H_4SO_2NH_2$ (disulfonamide + thioisocyanate d'allyle) F. 180-181° (déc.) ; *p-acétamino-phényldiméthylsulfonamide*, plaques (eau) F. 143° ; *p-aminophényl-diméthylsulfonamide*, plaques F. 172°, *p-*(ω-*allylthiourée*)-*phényldiméthylsulfonamide*, cristaux (alcool) F. 181° ; *p-acétamidophénylsulfonyl-p'-diméthylamidoanilide*, plaques (alcool) F. 196° ; *p-aminophénylsulfonyl-p'-diméthylanilide*, aiguilles prismatiques F. 231°, *dérivé de l'allylthiourée*, F. 161° ; *p-aminophénylsulfonyl-p'-amidoanilide*, aiguilles (alcool) F. 155° ; *acide p-acétaminobenzène-sulfonyl-m'-amidocinnamique*, aiguilles (alcool) F. 231° (déc.) ; *acide p-aminobenzène-sulfonyl-m'-amidocinnamique*, aiguilles (eau) F. 213°, *acide p-acétaminobenzènesulfonyl-p'-amidocinnamique*, nodules jaunes F. 252° (déc.) ; *acide p-aminobenzènesulfonyl-p'-amidocinnamique*, aiguilles prismatiques F. 239° (déc.) ; *p-acétamino-benzènesulfonamido-acétate d'éthyle* (ester

chlorhydrique de la glycine + *p*-acétamidobenzènesulfochlorure) aiguilles (alcool) F. 129° ; *chlorhydrate de l'acide p-aminobenzène-sulfonamido-acétique*, aiguilles F. 172° (déc.). M. GRANDPERRIN.

Quelques acides p-aminobenzène-sulfonyl-α-aminés et leurs dérivés; MAZZA F. P. et MIGLIARDI C. (*Atti Lincei*, 1938, **28,** 152-157). — Par l'action du chlorure de *p*-acétylaminobenzènesulfonyle sur les acides aminés en solution alcaline, on a obtenu les composés suivants : *p-acétylaminobenzène-sulfonylglycine* F. 235°, *p-acétylaminobenzène-sulfonylalanine* F. 208° et *p-acétylaminobenzène-sulfonyltyrosine* F. 216-217°. En hydrolysant ces composés par ébullition avec ClH 5*n*, on a obtenu respectivement la *p-aminobenzènesulfonyl-glycine* F. 150°, la *p-aminobenzène-sulfonylalanine* F. 107-108° et la *p-aminobenzène-sulfonyltyrosine* F. 230° (décomposition). En copulant en solution alcaline la *p*-amino-benzènesulfonyltyrosine avec le diazoïque de l'acide *p*-aminophénylarsinique, on obtient l'*acide p-amino-benzène-sulfonyltyrosine-azo-p-phénylarsinique-4* ne fond pas à 300°. Les composés de copulation des diazoïques des acides *p*-aminobenzènesulfonylaminés précédents avec la *m*-phénylènediamine et l'acide γ ont été préparés : *diamino-1.3-azo-benzènesulfonylglycine-4-benzène* F. 118°-119° (décomposition), *diamino-1 . 3 - azo-benzènesulfonylalanine - 4 - benzène* F. 114° (décomposition), *diamino-1.3-azobenzènesulfonyltyrosine-4-benzène* F. 158-160° (décomposition) ; *acide amino-2-naphtol-8-azobenzène-sulfonylglycine-7-sulfonique-6* ne fond pas à 300°, *acide amino-2-naphtol-8-azobenzènesulfonylalanine-7-sulfonique-6* ne fond pas à 300° et *acide amino-2-naphtol-8-azobenzène-sulfonyltyrosine-7-sulfonique-6* ne fond pas à 300°.

M. MARQUIS.

Sur la décomposition des acides sulfoconjugués aromatiques au moyen de l'acide phosphorique; VESELY V. et STOJANOVA I. (*Chemické Listy* (6), 1939, **33,** 107-108). — Les auteurs ont étudié les conditions de la décomposition de 21 acides sulfoconjugués, en notant les caractéristiques physiques et chimiques de la réaction. CHWATT.

Réduction catalytique des dérivés phénoliques; FUJITA S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60,** 296-310). — On étudie l'hydrogénation du benzène, phénol, aniline, diphénols, triphénols et amino-phénols en présence du nickel réduit à haute température et sous haute pression. F. EGAMI.

Condensation de Pechmann du β-résorcylate de méthyle avec les α-alcoylacétylacétates d'éthyle; SETHNA S. M. et SHAH R. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 383-388). — La condensation du β-résorcylate de méthyle avec les α-méthyl, α-éthyl, α-propyl, α-butyl et α-benzyl-acétylacétates d'éthyle, effectuée en présence de SO_4H_2 donné un mélange de l'acide hydroxy-7-alcoyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylique-6 (dont la constitution est prouvée par décarboxylation conduisant à la coumarine correspondante) et de son ester méthylique; acides et esters donnent une coloration intense par Cl_3Fe et une fluorescence bleue avec les alcalis. *Hydroxy-7-diméthyl-3.4-coumarine-carboxylate de méthyle-6*, aiguilles brillantes (éther de pétrole), F. 212-213° ; *dérivé acétylé*, aiguilles (alcool dilué), F. 178-180° ; *dérivé benzoylé*, longues aiguilles, F. 159-160° ; *éther méthylique*, aiguilles (alcool dilué), F. 185-187°. *Acide hydroxy-7-diméthyl-3.4-coumarine-carboxylique-6*, aiguilles F. 263°. *Hydroxy-7-éthyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylate de méthyle-6*, aiguilles incolores, F. 144-146° ; *acide hydroxy-7-éthyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylique-6*, aiguilles (alcool dilué), F. 243-245°. *Hydroxy-7-propyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylate de méthyle-6*, purifié pas passage par le dérivé acétylé, aiguilles F. 142-144° ; *dérivé acétylé*, longues aiguilles, F. 113° ; *éther méthylique*, petites aiguilles (alcool à 60 0/0) ; F. 138-140° ; *Acide hydroxy-7-propyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylique-6*, aiguilles (éther de pétrole), F. 230-231°. *Hydroxy-7-butyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylate de méthyle-6*, longues aiguilles (éther de pétrole), F. 163-165° ; *dérivé acétylé*, F. 111-113°, *éther méthylique*, aiguilles soyeuses, F 150-152° ; *acide hydroxy-7-butyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylique-6*, aiguilles brillantes, F. 222° ; décarboxylé il donne l'*hydroxy-7-butyl-3-méthyl-4-coumarine*, plaques (alcool), F. 134-136°. *Hydroxy-7-benzyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylate de méthyle-6*, aiguilles, F. 186-188° ; *éther méthylique*, F. 146-148°, *dérivé acétylé*, F. 132-134° ; *acide hydroxy-7-benzyl-3-méthyl-4-coumarine-carboxylique-6*, aiguilles, F. 247-248° ; décarboxylé il donne la coumarine correspondante, F. 224°.

M. GRANDPERRIN.

Le système acétamide-phénol; BOON S. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 600-602). — L'étude du système acétamide-phénol par la méthode thermique montre l'existence de 2 composés définis : $(C_6H_5OH)_2.CH_3CONH_2$ F. 42°,3 et $(C_6H_5ON)(CH_3CONH_2)$ qui avant d'atteindre son point de fusion, aux environs de 34°, se décompose en la combinaison $(C_6H_5OH)_2$. CH_3CONH_2 et un liquide, et de deux eutectiques l'un à 27°,5 et l'autre à 32°,5. Voir diagramme au mémoire.

(Allemand) M. MARQUIS.

Polymérisation de l'éthylchavicol. Di-p-éthoxy-1.6-phénylhexène-1; VAN DER ZANDEN J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 181-192). — La polymérisation de l'éthylchavicol a été réalisée en chauffant ce composé pendant 250 heures à 250° en tube scellé. Du produit de la réaction, on a isolé un *dimère* F. 101-101°,5 et un *trimère* F. 119°,5-120°. L'étude de la constitution du dimère a montré qu'il s'agissait du *di-(-éthoxyphényl)-1.6-hexène-1*. Traité par Br_2, il donne un *dibromure* F. 96-96°,5. Oxydé par MnO_4K dans l'acétone, il donne de l'acide *p*-éthoxybenzoïque et de l'*acide δ-p-éthoxyphényl-n-valérianique* F. 104°,5-105° dont la synthèse a été réalisée de la façon suivante : l'éthoxybenzaldéhyde donne avec $CH_3CO_2C_2H_5$ le *p-éthoxycinnamate de méthyle* F. 38°,4-39°. La réduction de cet ester donne l'*alcool γ-p-éthoxyphénylpropylique* F. 49°,3-49°,6 dont le *bromure* Eb_{14} : 156-158° traité par l'ester malonique en présence de C_2H_5ONa donne un *ester* Eb_2 : 190-195° qui, saponifié, donne l'acide $C_2H_5OC_6H_4(CH_2)_3CH(CO_2H)_2$ F. 113-115°. En chauffant cet acide à 130° dans le vide, on obtient l'acide δ-*p*-éthoxyphényl-*n*-valérianique. Cet acide oxydé par l'acide chromique donne l'*acide γ-p-éthoxybenzoylbutyrique* F. 118° qui a été obtenu en condensant l'anhydride glutarique avec le phénétol en présence de Cl_3Al (*oxime* F. 115-115°,5 ; *p-nitrophénylhydrazone* F. 168-168°,5 ; *dinitro-2.4-phénylhydrazone* F. 141°,8-142°,2). En traitant l'oxime F. 115-115°,5 par Cl_5P à — 10°, on obtient la *N-p-éthoxyphénylglutarimide* F. 156°,5-157° dont la synthèse a été réalisée en chauffant la *p*-éthoxyaniline avec l'acide glutarique. La saponification de cette imide donne la *N-p-éthoxyphénylglutaramide* F. 134°,5-135°. En saponifiant cette amide, on obtient le chlorhydrate de *p*-éthoxyaniline. L'hydrogénation du di-(*p*-éthoxyphényl)-1.6-hexène-1 donne le *di-(p-éthoxyphényl)-1.6-hexane* F. 68°,5-69° qui a été préparé en traitant le bromure de β-*p*-éthoxyphénylpropyle par Na dans l'éther. (Allemand.)

M. MARQUIS.

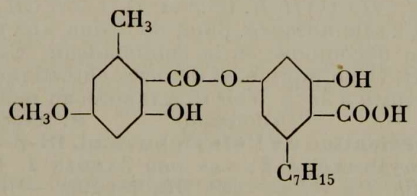
Note sur le β-résorcylate de méthyle; RANGASWAMI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16,** 160). — Le β-résorcylate de méthyle fond à 119-120°, son hydrate, $C_8H_8O_4.H_2O$, à 78-80°. M. GRANDPERRIN.

Sur la préparation du dibromo-3.6 et du tribromo-3.4.6-pyrocatéchol; FREJKA J. et SEFRANEK

B. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 165-170). — La bromuration de l'acétone-pyrocatéchol suivant la méthode de G. Sloof (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **54**, 997) ne donne pas le dérivé dibromé-4.5, mais bien la dibromo-3.6-pyrocatéchol. La constitution de ce composé a été établie en le soumettant à une bromuration ultérieure qui donne le *tribromo-3.4.6-pyrocatéchol*, F. 135-136° (*dérivé diacétylé* F. 115°).

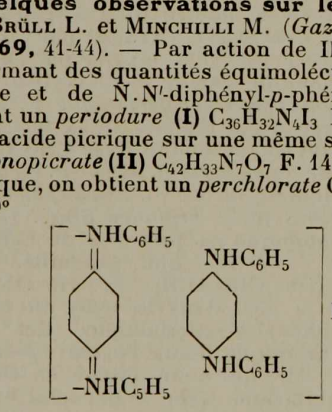
(Français.) M. MARQUIS.

Synthèse de la sphaérophorine ; HASHIMOTO A. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 221-223). — Le sphaérophorolaldéhyde est préparé par action de ClH sur un mélange de sphaérophorol et CNH en présence de Cl_3Al $C_{14}H_{20}O_3$, *p*-nitrophénylhydrazone F. 204°. Cet aldéhyde dicarbéthoxylé est oxydé par MnO_4K en acide sphaérophoroldicarbonique $C_{14}H_{20}O_4$, F. 140°. En combinant le chlorure de l'acide carbéthoxy-évernique au sphaérophorolaldéhyde on obtient le monocarbéthoxylate de l'aldéhyde de la sphaérophorine ; ce corps traité par $ClCO_2.C_2H_5$ donne le depside identique à la sphaérophorine naturelle $C_{23}H_{28}O_7$ cf. formule F. 137°. En par-

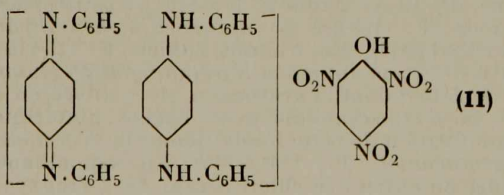


tant de l'acide isoévernique on obtient de même l'isosphaérophorine. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Quelques observations sur les quinhydrones IV ; BRÜLL L. et MINCHILLI M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 41-44). — Par action de IH sur une solution renfermant des quantités équimoléculaires de quinonedianile et de N.N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, on obtient un *periodure* **(I)** $C_{36}H_{32}N_4I_3$ F. 160°. En faisant agir l'acide picrique sur une même solution, il se forme un *monopicrate* **(II)** $C_{42}H_{33}N_7O_7$ F. 147°. Avec l'acide perchlorique, on obtient un *perchlorate* $C_{36}H_{32}N_4Cl_2O_8 12H_2O$ F. 140°



(I)



(II)

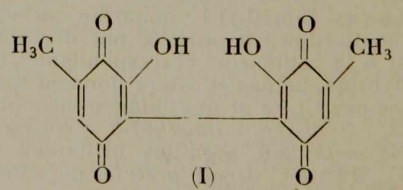
M. MARQUIS.

Quelques observations sur les quinhydrones V ; BRÜLL L. et GRIFFI F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 44-56). — Etude des spectres d'absorption de la quinhydrone dans des solutions hydroalcooliques à 95°, 70° et 50°. Les mesures ont été faites pour la partie visible du spectre. Partant des données spectrophotométriques obtenues, on a calculé les degrés de dissociation de la quinhydrone dans les diverses solutions et les constantes relatives de dissociation. Les résultats obtenus montrent que le degré de dissociation augmente avec la dilution et le degré alcoolique. M. MARQUIS.

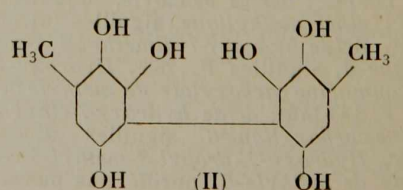
Spectres d'absorption de quelques quinones ; BRÜLL L. et GRIFFI F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 23-31). — Description des courbes d'absorption de la quinone, de la chloroquinone, de la tétrachloroquinone, de la tétrabromoquinone et de la thymoquinone en solution benzénique dans la partie visible du spectre.

M. MARQUIS.

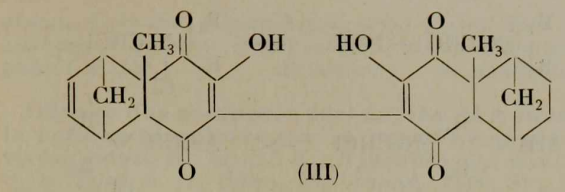
Recherches sur la biochimie des champignons inférieurs. II. Sur la constitution et la synthèse de la phoenicine et sur quelques nouveaux dérivés de la ditolu-4-4'-quinone ; POSTERNAK T. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1326-1337). — 1° Etude chimique de la *phoenicine*, pigment de *Penicillium phoeniceum* ; $C_{14}H_{10}O_6$, sans groupe OCH_3 ; formule développée d'une dioxy-2.2'-diméthyl-4,4'-diquinone (I) ; acide bibasique ; indicateur à double domaine de virage : solution alcaline violette, virant au rouge par l'acide acétique (p_H 1,65-3,55) puis au jaune par les acides minéraux (p_H 4,9-6,0) ; coloration violette par Cl_3Fe alcoolique. Sel monopotassique $C_{14}H_9O_6K$, aiguilles rouge violacé ; sel diammonique $C_{14}H_8O_6(NH_4)_2$, fines aiguilles violettes. Produit d'addition avec l'hydroquinone $C_{14}H_{10}O_6 + 2\,C_6H_6O_2$, superbes aiguilles rouge rubis, F. 198-200° ; produit analogue avec la toluhydroquinone, F. 160°. *Diacétate* $C_{18}H_{14}O_8$, paillette jaunes, F. 117-118° ; 2° Par agitation d'une suspension aqueuse de (I) dans une atmosphère de H_2 en présence de noir de Pd, on obtient la *leucophoenicine* (II) $C_{14}H_{14}O_6$, F. 247° (déc,) ; *hexacétate* (par action de l'anhydride acétique et du zinc sur la phoenicine en présence de pyridine) $C_{26}H_{26}O_{12}$, prismes blancs, F. 202-203°, redonnant la leucophoenicine par action de ClH méthylique, et identique à l'un des produits obtenus par Erdtmann (*Proc. Roy. Soc.*, 1934, A, **143**, 191) en faisant agir le réactif de Thiele sur la ditolu-4.4'-quinone, ce qui fixe en 4 et 4' la position des 2 CH_3 du pigment ; *tétrabenzoate* de leucophoenicine (par action de $S_2O_4Na_2$, C_6H_5COCl et HONa sur la phoenicine à froid) $C_{42}H_{30}O_{10}$, aiguilles, F. 212-214° ; 3° Par dissolution de (I) dans le dicyclopentadiène fraîchement distillé, on prépare la *dicyclopentadiène-phoenicine* (III), $C_{24}H_{22}O_6$, belles aiguilles blanches, se colorant en jaune intense vers 165°, F. 181° (déc.) ; 3° L'action de $(CH_3CO)_2O$ et SO_4H_2 concentré à froid sur (I) donne l'*hexacétate* d'anhydro-dioxy-leucophoenicine (IV) $C_{26}H_{24}O_{13}$, prismes aplatis incolores groupée en rosettes, F. 256°, dont la saponification par CH_3O chlorhydrique fournit l'anhydro-dioxy-leucophoenicine (V) $C_{14}H_{12}O_7$, aiguilles se colorant rapidement en violet à l'air humide F. 343-348°. L'oxydation de (V) par Cl_3Fe conduit à l'anhydro-dioxy-phoenicine (VI) $C_{14}H_8O_7$, très petites aiguilles rouge brique, se carbonisant et se sublimant sans fondre vers 300° ; indicateur à double domaine de virage, solution aqueuse jaune en milieu fortement acide, virant au rouge pour p_H 1,75-3,7 puis au bleu violacé pour p_H 3,9-5,2 ; 4° la réaction de Thiele faite sur la ditolu-4.4'-quinone donne



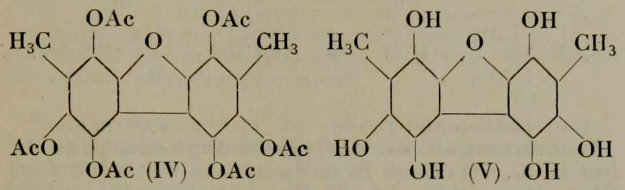
(I)



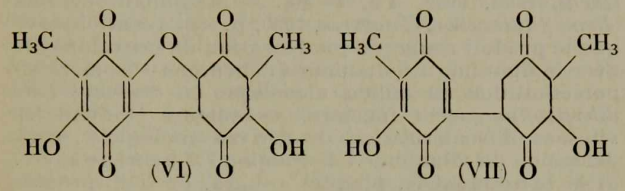
(II)



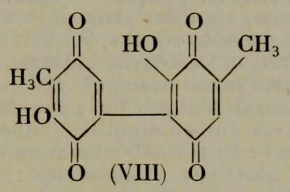
(III)



(IV) (V)



(VI) (VII)

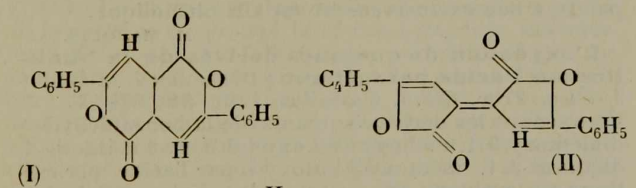


(VIII)

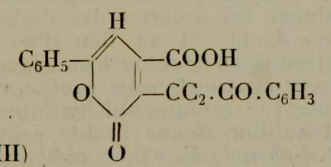
un second produit désigné sous le nom d'hexacétate de leuco-isophoenicine, F. 182°. Il permet d'obtenir par les mêmes traitements la leuco-isophoenicine, F. 255-258° et l'isophoenicine (VII ou VIII), F. 213-215° (déc.) ; indicateur à double domaine de virage, solution aqueuse jaune en milieu fortement acide virant à l'orangé pour p_H 1,8-3,75 et au rouge violet pour p_H 4,9-6,5 ; ne donnant pas de produit d'addition avec l'hydroquinone, mais un diacétate $C_{18}H_{14}O_8$, paillettes jaunes, F. 204-205°.

(Français.) Y. MENAGER.

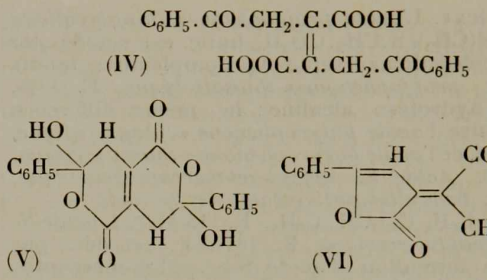
Recherches sur les colorants de Pechmann. Formation de l'ester d'un nouvel acide isomère du monoacide jaune ; Chovin P. (*C. R.*, 1939, **209**, 169-171). — L'hydroxyde du colorant rouge de Pechmann (I) et de son isomère jaune (II) conduit à trois acides : un monoacide jaune (III), un diacide jaune (IV) et un pseudo-diacide blanc (V). En faisant agir le diazométhane sur (IV), l'auteur a obtenu, non l'ester diméthylique attendu, mais l'ester méthylique de l'acide cyclique pentagonal (VI), isomère de (III). L'ester est un produit jaune canari, F. 165°, relativement stable à l'état solide, mais qui se transforme en solution en donnant le colorant jaune à fluorescence verte ; de même, sa saponification s'accompagne d'une ouverture du cycle lactonique et fournit le sel du diacide.



(I) (II)



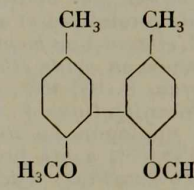
(III)



(IV) (V) (VI)

Y. MENAGER.

Oxydation de l'éther-oxyde de para-crésyle et de méthyle ; Yamashita M. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1090-1092). — En oxydant l'éther-oxyde de *p*-crésyle et de méthyle par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique dilué, on a obtenu du 3.3'-di-*p*-crésyl-diméthyl-éther, dont le point de fusion est 60-61° identique au composé qu'ont obtenu R. Pummerer et autres en 1925 par une voie différente.



F. EGAMI.

Configuration moléculaire de diphényl-éthers d'après les données diélectriques ; Higasi K. et Uyeo S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 87-100). — Les densités et les constantes diélectriques de 3.3'-, 3.4'-, 3.4-, 4.4'-, 2.2'-diméthyldiphényl-éthers, 2.2'-dinitrodiphényl-éther et de 2.2'-diiododiphényl-éther sont déterminées dans les dissolvants non polaires. On trouve que les deux noyaux benzéniques des diphényl-éthers ne sont pas dans le même plan. K. YAMASAKI.

Sur les méthodes de décomposition des éthers phénoliques ; Lüttringhau A. et Säaf G. (*Z. angew. Chem.*, 1938, **51**, 915). — Décomposition des éthers des phénols par la chaleur, par réduction, par déshydrogénation, par les acides ; action des sels métallurgiques, des métaux alcalins, des alcalis et des composés organo-métalliques. Revue. A. MORETTE.

Sur l'hydrolyse alcaline des sulfures céto-acides ; Behaghel O. et Katz H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1257-1281). — L'hydrolyse des sulfures céto-acides du type céto-S.CH_2.CO_2H, par HONa 2*n*, donne généralement de l'acide sulfénacétique $CO_2H.CH_2SOH$ et la cétone ; les sulfures du type céto-S.Ar.CO_2H sont beaucoup plus résistants à l'hydrolyse alcaline. L'*acide acétophénone - ω - thiosalicyclique* : $C_6H_5.CO.CH_2.S.C_6H_4.CO_2H$, F. 177°, obtenu par condensation de l'ω-bromacétophénone avec le thiosalicylate de Na, ne donne qu'une petite quantité de *disulfure de dicarboxy-2.2'.diphényle*, huile, après 6 heures d'Eb. avec HONa 2*n*. L'*acide acétophénone-ω-(m-mercaptobenzoïque)*, F. 142°, n'est pas altéré par HONa 2*n*. L'*acide méthyl - 4 - acétophénone - ω - thioglycolique* $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.S.CH_2.CO_2.H$, F. 115-116°, est hydrolysé en méthyl-4-acétophénone et acide sulfénacétique, il se forme aussi de l'*acide diméthyl-4.4'-diphénacylacétique*, F. 174° ; l'*acide éthoxy-4-acétophénone-ω-thioglycolique*, F. 96°, se comporte de manière analogue, *acide diéthoxy-4.4'-diphénacyl-acétique*, F. 160-162°. La *nitro 3-méthoxy-4-acétophénone*, F. 99°, est bromée puis condensée avec l'acide thioglycolique en *acide nitro-3-méthoxy-4-acétophénone-ω-thioglycolique*, F. 136-137°, qui, par l'action de HONa, donne un mé-

lange complexe. L'*acide propiophéno-α-thioglycolique* $C_6H_5.CO.CH(CH_3).S.CH_2.CO_2H$, huile, est scindé par l'alcali en acide sulfénacétique et propiophénone, tandis que l'*acide propiophénone-α-thiosaliclyque*, F. 136°, résiste à l'hydrolyse alcaline ; la même différence s'observe entre l'*acide butyrophénone-α-thioglycolique*, huile épaisse, et l'*acide butyrophénone-α-thiosalicylique*, F. 136-138°. *Acide S. benzyl-m-mercaptobenzoïque*, F. 128-129° ; *benzylthiosalicyclate de benzyle* $C_6H_5.CH_2.S.C_6H_4.CO_2CH_2.C_6H_5$, F. 113-114°. L'*acide S-désyl.m-mercaptobenzoïque*, F. 137-138°, est déc. par HONa avec formation d'acide S-benzyl-*m*-mercaptobenzoïque, de disulfure de dicarboxy-3.3'-diphényle, de benzile et de désoxybenzoïne. La *méthyl-4-ms-bromodésoxybenzoïne* $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.C_6H_5$, F. 86-87°, est condensé avec les acides thioglycolique et thiosalicylique en *acide méthyl-4-désoxybenzoïne-ms-thioglycolique*, F. 116°, hydrolysé en acide sulfénacétique, et *acide méthyl-4-désoxybenzoïne-ms-thiosalicylique*, F. 202°, hydrolysé en acide *p*-toluique et acide benzylthiosalicylique ; l'*acide méthyl-4-désoxybenzoïne-ms-m-mercaptobenzoïque*, F. 174-176°, est hydrolysé en méthyl-4-désoxybenzoïne, acide *p*-toluique et acide S-benzyl-*m*-mercaptobenzoïque. L'*éthoxy-4-ms-bromodésoxybenzoïne*, F. 96°, a été transformée en *acide éthoxy-4-désoxybenzoïne-ms-thioglycolique*, F. 106-108°, et *acide éthoxy-4-désoxybenzoïne-ms-thiosalicylique* F. 177°, qui se comportent de manière analogue. La *nitro-3-méthoxy-4-désoxybenzoïne*, F. 132-133°, a été bromée, puis transformée en *acide nitro-3-méthoxy-4 désoxybenzoïne-ms-thioglycolique*, F. 129-130°, hydrolysée en acide sulfénacétique, et *acide nitro-3-méthoxy-4-désoxybenzoïne-ms-thiosalicylique*, F. 191°, donnant par hydrolyse alcaline de l'acide benzylthiosalicylique et de l'acide nitro-3-oxy-4-benzoïque. Des observations analogues sont faites sur les composés suivants : *Acides méthyl-2- et 3-méthoxy-4-désoxybenzoïne-ms-thiosalicyliques*, F. 130-131°, et 200°, obtenus à partir des *méthyl-2 et 3-méthoxy-4-désoxybenzoïnes*, F. 75-76° et 69-70° ; *acide ms-phényldésoxybenzoïne-ms-thioglycolique* $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)_2.S.CH_2.CO_2H$, F. 135-136°, qui, à côté de l'ac. sulfénacétique et de la *ms*-phényldésoxybenzoïne, donne, par l'hydrolyse alcaline, de l'acide diphénylméthylthioglycolique ; *acide* [(*méthoxy-4-naphtoyl*)-*méthyl*]-ω-*thioglycolique* :

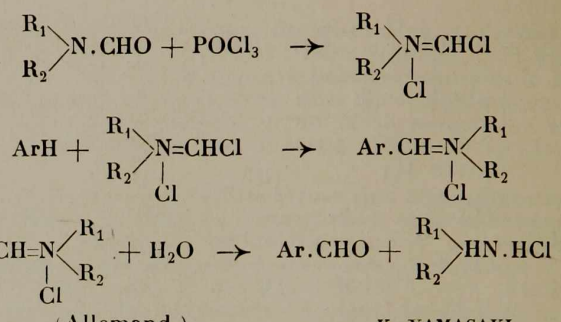
$$CH_3O.C_{10}H_6.CO.CH_2.S.CH_2.CO_2H,$$

F. 113-115° ; *acide* [(*méthoxy-4-naphtoyl*)-*benzyl*]-ω-*thiosalicylique*, F. 181-182°, obtenu à partir de la *méthoxy-4-naphtylbenzylcétone*, F. 83-84° ; *acide ms-naphtyl-désoxybenzoïne-ms-thioglycolique*, F. 125° ; *acide benzylacétophénone-α-thiglycoliqae* :

$$C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).S.CH_2.CO_2H,$$

huileux ; *acide benzylacétophénone-α-thiosalicylique*, F. 138-139° : *acide benzylacétophénone-β-thyosalicylique* $C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_5).S.C_6H_4.CO_2H$, F. 163° ; *acide benzylacétophénone-β-*(*m-mercaptobenzoïque*, F. 142° ; *acide benzylidène-acétophénone-α-thiosalicylique*, F. 174° ; *acide diphényl-1.5-pentène-1-one-3-thioglycolique-5* $C_6H_5.CH=CH.CO.CH_2.CH(C_6H_5).S.CH_2.CO_2.H$, F. 126°, obenu par fusion de la dibenzylidène-acétone avec l'acide thioglycolique. *Méthyl-4-nitro-4'-désoxybenzoïne*, F. 114°, *dérivé benzoylé*, F. 159-160°. P. CARRÉ.

Synthèse d'aldéhydes aromatiques ; Akabori S. et Senoh Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 166-168). — En présence de $POCl_3$ comme catalyseur de condensation on peut obtenir l'anisaldéhyde à partir d'anisol et de formylpipéridine, l'aldéhyde vératrique à partir de vératrol et de formylpipéridine et l'éther diméthylique de résorcylaldéhyde, à partir de l'éther diméthylique de résorcine et de formyldiéthylamine. Le mécanisme de réaction est :



(Allemand.) K. YAMASAKI.

Isomérisation de dérivés benzylidéniques. I ; Jois H. S., Kuppusami A. et Manjunath B. L. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 43-46). — Manjunath et Jois (*Proc. Indian Soc. Congress*, 1930, p. 163) ayant observé que le produit rouge de condensation du benzaldéhyde avec le dianilino-4.6-diamino-1.3-benzène s'isomérisait par ébullition en milieu alcoolique en *dibenzyl-1.3-dihydrofluorindène* incolore, les auteurs étudient les vitesses d'isomérisation de dérivés analogues : condensation du dianilino-4.6-diamino 1.3-benzène avec : *a*) le benzaldéhyde, plaques rouges, F. 168°, produit d'isomérisation, aiguilles jaunes, F. 282°,5 ; *b*) le salicylaldéhyde, prismes rouges, F. 204°, isomère, aiguilles jaunes, F. 329° ; *c*) l'aldéhyde anisique, prismes rouges, F. 176°, isomère jaune orangé, F. 294°,5 ; *d*) la vanilline : le dérivé benzylidénique ne peut être isolé, car il s'isomérise très vite en aiguilles jaune brun, F. 313°,5 ; *e*) le pipéronal : F. 162-169° ; isomère, aiguilles jaunes, F. 291° ; *f*) aldéhyde cinnamique : prismes rouges, F. 184°,5 ; isomère : plaques jaunes, F. 296°. *Di-o-toluidino-4.6-dinitro-1.3-benzène* (dichloro-4.6-dinitro-1.3-benzène + *o*-toluidine), F. 198° ; le *di-o-toluidino-4.6-diamino-1.3-benzène*, F. 186° obtenu par réduction est condensé avec *a*) le benzaldéhyde : plaques rouges, F. 147° ; isomère : aiguilles jaunes, F, 262° ; *b*) le salicylaldéhyde : F. 188° ; isomère, F. 305° ; *c*) la vanilline : isomère, F. 306° ; *d*) le pipéronal, cristaux rouges, F. 179° ; isomère : aiguilles, F. 285°. — *Dimésidino-4.6-dinitro-1.3-benzène*, $C_{24}H_{26}O_4N_4$, aiguilles jaunes, F. 201° ; *dimésidino-4.6-diamino-1.3-benzène*, F. 152°, condensé avec le benzaldéhyde, il donne des cristaux rouges, F. 119°, très stables et ne s'isomérisant pas par ébullition alcoolique. Ces recherches sont poursuivies.

M. GRANDPERRIN.

Spectre Raman de l'aldéhyde ortho-deutéro-oxybenzoïque ; Bonino G. B. et Manzoni-Ansidei R. (*Atti Lincei*, 1938, **28**, 259-264). — L'aldéhyde *o*-deutéro-oxybenzoïque a été obtenu en traitant l'aldéhyde salicylique Cl_3Al, en suspendant la poudre obtenue dans l'éther anhydre et en la décomposant par D_2O à 99 0/0. L'aldéhyde obtenu a $D_4^{25} = 1{,}1661$ tandis que l'aldéhyde salicylique ordinaire a $D_4^{25} = 1{,}1525$. Les spectres Raman de ces 2 aldéhydes ont été déterminés et comparés. Les résultats obtenus sont discutés. Ils montrent que dans la réaction employée, la substitution de H_2 par D_2 a lieu exclusivement sur OH phénolique.

M. MARQUIS.

L'oxydation de quelques dérivés de la vanilline par l'acide peracétique ; Böeseken J. et Greup J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 528-537). — En oxydant les dérivés suivants de la benzaldéhyde : diméthoxy-3.4, méthoxy-3-éthoxy-4, éthoxy-3-méthoxy-4, diéthoxy-3.4, méthoxy-3-butoxy-4 par l'acide peracétique, on a obtenu les acétates des dialcoxy-3.4-phénols correspondants. Si au lieu d'un groupement alcoyle, on introduit en position 4 un groupement acide comme le groupement acétyle, la réaction marche d'une façon différente : le groupe aldéhydique est oxydé ; ainsi l'acétylvanilline donne l'acide acétylvanillique. *Diméthoxy-3.4-phénol*, F. 81°,5 ; *méthoxy-3-éthoxy-4-*

phénol, F. 46-48° ; *éthoxy-3-méthoxy-4-phénol*, F. 77-78° ; *diéthoxy-3.4-phénol*, F. 65°,5-66°,5 ; *éthoxy-3-butoxy-4-phénol*, F. 58°. (Français.) M. MARQUIS.

Clivage des composés carbonylés. II Action de la potasse alcoolique sur la benzoïne et ses dérivés ; NODZU R., MATZU K., NAKAMURA T., KUNITIKA S. et FUJII S. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1237-1245). — On a étudié l'action de la potasse alcoolique sur benzoïne, méthylbenzoïne, méthylbenzoïne-méthyléther et on discute le mécanisme du clivage de la condensation d'acyloïne par l'alcali. F. EGAMI.

Recherches dans la série des chalcones. I. Chalcones dérivées de la résacétophénone et de son éther diméthylique ; LAL J. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 296-300). — Condensation de l'éther diméthylique de la résacétophénone avec l'*o*-vanilline, l'isovanilline, les méthoxy 5 et 6 salicylaldéhydes et de la résacétophénone avec l'*o*-vanilline, et détermination des conditions de rendement maximum. *Diméthoxy-2.4-phényl-hydroxy-3'-méthoxy-4'-styryl-cétone*, aiguilles jaune citron, F. 115° ; *diméthoxy-2.4-phényl-hydroxy-2'-méthoxy-6'-styryl-cétone*, plaques jaunes ($CH_3CO_2C_2H_5$), F. 116°,5 ; *diméthoxy-2.4-phényl-hydroxy-2'-méthoxy-3'-styryl-cétone*, prismes jaunes (C_2H_5OH), F. 117° ; *diméthoxy-2-4-phényl-hydroxy-2'-méthoxy-5'-styryl-cétone*, aiguilles brun jaune, F. 129° ; *dihydroxy-2.4-phényl-hydroxy-2'-méthoxy-3'-styryl-cétone*, aiguilles (alcool), F. 211°. M. GRANDPERRIN.

Constitution des résacétophénones et des respropiophénones halogénées ; CHAKRAVARTI D. et CHAKRAVARTI N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 144-150). — Les halogéno-4-résorcines, chauffées avec CH_3CO_2H ou $CH_3CH_2CO_2H$ en présence de Cl_2Zn, donnent les phénones correspondantes dont la constitution est déterminée par réduction par l'amalgame de Zn, puis condensation avec l'ester acétylacétique. *Chloro-5-résacétophénone*, aig. (OH_2), F. 171° ; *semicarbazone*, F. 315° ; *chloro-4-éthyl-6-résorcine*, aiguilles (OH_2), F. 84°, obtenue également par action du chlorure de sulfuryle sur l'éthyl-4-résorcine ; *chloro-6 (ou 8)-hydroxy-5-méthyl-4-éthyl-8 (ou 6)-coumarine*, prismes, F. 175°, ne donnant pas la fluorescence caractéristique des hydroxy-7-coumarines ; *dérivé acétylé*, F. 100° : *chloro-6 (ou 8)-hydroxy-5-diméthyl-3.4-éthyl-8 (ou 6)-coumarine*, aiguilles (alcool) F. 183°. *Chloro-5-respropiophénone*, aiguilles jaunes (alcool). F. 90°, sa réduction par Zn amalgamé donne la *chloro-4-propyl-6-résorcine*, F. 63° à côté de propyl-4-résorcine, F. 77° ; cette dernière s'obtient aussi directement par la réduction de la respropiophénone (Clemmensen) ; condensée avec l'acétylacétate d'éthyle elle donne la *propyl-6-méthyl-4-hydroxy-7-coumarine*, aiguilles, F. 174° ; *chloro-6 (ou 8)-hydroxy-5-méthyl-4-propyl-6 (ou 8)-coumarine*, prismes, F. 185°. *Bromo-5-résacétophénone*, F. 167°, *semicarbazone*, F. 255° ; par réduction elle donne l'éthyl-4-résorcine ; *hydroxy-7-éthyl-6-méthyl-4-coumarine*, aiguilles, F. 210°. La chloro-4-orcine condensée avec le cyanure de benzyle ne donne pas la cétone halogénée attendue mais un produit F. 140° qui par réduction donne un composé F. 127° ; la condensation de l'orcine et du cyanure de benzyle donne une cétone F. 160°, et son produit de réduction fond à 72° ; le noyau pyronique est affecté par la réduction de Clemmensen ; la coumarine elle-même donne un dérivé F. 235°, peut-être du type pinacolique. M. GRANDPERRIN.

Limite d'application de la réaction de Kostanecki. L'influence d'un atome d'halogène sur la réaction ; CHAKRAVARTI D. et MAJUMDAR B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 151-159). — La chloro-5-méthyl-3-hydroxy-2-acétophénone, la chloro-3-méthyl-5-hydroxy-2-acétophénone, la chloro-5-méthyl-3-hydroxy-2-propiophénone, la chloro-3-méthyl-5-hydroxy-2-propiophénone, la chloro-5-hydroxy-2-propiophénone, et la bromo-5-hydroxy-2-propiophénone ont été soumises à la réaction de Kostanecki : 1° avec l'anhydride acétique et CH_3COONa ; 2° avec l'anhydride propionique et CH_3CH_2COONa ; 3° avec l'anhydride butyrique et $CH_3CH_2CH_2COONa$. Seules les *o*-hydroxyacétophénones donnent avec $(CH_3CH_2)_2O$ et CH_3CH_2COONa des coumarines ; dans tous les autres cas on obtient des chromones. Les cétones ont été préparées par chauffage en présence de Cl_3Al des dérivés acétylés ou propylés des phénols halogénés. *Chloro-5-méthyl-3-hydroxy-2-acétophénone*, aiguilles jaunes, F. 70°, *semicarbazone*, F. 283° (déc.) ; *chloro-5-méthyl-3-hydroxy-2-propiophénone*, aiguilles, F. 61°, *semicarbazone*, F. 205° ; *chloro-3-hydroxy-4-propiophénone*, plaques (C_6H_6), F. 80°, *dérivé acétylé*, Eb_6 : 155° ; *bromo-3-hydroxy-4-propiophénone*, F. 130° ; *bromo-5-hydroxy-2-propiophénone*, F. 78°. *Chloro-6-diméthyl-2.8-acétyl-3-chromone* $C_{13}H_{11}O_3Cl$, plaques (alcool), F. 139° ; *chloro-8-diméthyl-2.6-acétyl-3-chromone*, F. 131° ; *chloro-6-tri-méthyl-2.3.8-chromone*, aiguilles, F. 124°, *dérivé styrylé*, F. 166-167° ; *chloro-8-triméthyl-2.3.6-chromone*, F. 154-156°, *dérivé styrylé*, F. 183° ; *chloro-6-diméthyl-2.3-chromone*, F. 86-87°, *dérivé styrylé*, F. 144-145° ; *bromo-6-diméthyl-2.3-chromone*, F. 113° ; *chloro-6-triméthyl-3.4.8-coumarine*, aiguilles jaunes (alcool), F. 94° ; *chloro-8-triméthyl-3.4.6-coumarine*, F. 157° ; *chloro-6-diméthyl-3.8-éthyl-2-chromone*, F. 74-75° ; par hydrolyse elle donne la *méthyl-5-chloro-3-hydroxy-2-propiophénone* ; *chloro-6-éthyl-2-méthyl-3-chromone*, F. 65-66° ; *bromo-6-éthyl-2-méthyl-3-chromone*, F. 87° ; *chloro-6-diméthyl-3.8-propyl-2-chromone*, F. 95° ; *chloro-8-propyl-2-diméthyl-3.6-chromoné*, F. 68-71° ; *chloro-6-propyl-2-méthyl-3-chromone*, F. 85° ; *bromo-6-propyl-2-méthyl-3-chromone*, F. 83-84°. M. GRANDPERRIN.

Action de l'acide nitrique sur la phénacylacétone ; CUSMANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 214-221). — Par l'action de NO_3H ($d = 1,45$) sur la phénacylacétone, on obtient un produit $C_{10}H_6N_2O_5$ F. 210° qui est l'*acide α.paranitrophényl-γ-isoxyazolcarboxylique*. Cet acide donne un *ester éthylique* F. 183° et un *sel de phénylhydrazine* F. 168°-170° (décomposition). M. MARQUIS.

γ-Substitution dans le noyau de la résorcine, la réaction de Gattermann avec les polyhydroxyacétophénones ; SHAH H. A. et SHAH R. C. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 949-951). — La condensation de la dioxy-2.4-éthyl-4-acétophénone avec le cyanure de Zn + ClH + Cl_3Al, fournit la *dioxy-2.4-formyl-3-éthyl-5-acétophénone*, F. 77-78°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 261° (déc.), *dioxime* F. 189-190°, condensée avec l'acétylacétate d'éthyle en *oxy-5-diacétyl-3.6-éthyl-8-coumarine*, F. 189-190°, et avec l'acide cyanacétique en *acide oxy-5-acétyl-6-éthyl-8-coumarine-carbonique-3*, F. 208-209° (déc.). La méthyl-6-résacétophénone a été transformée de même en *dioxy-2.4-formyl-3-méthyl-6-acétophénone*, F. 98-99°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 275°, condensée avec l'acide cyanacétique en *acide oxy-5-acétyl-6-méthyl-7-coumarine-carbonique-3*, F. 220-222° (déc.), réduite par Zn amalgamé + ClH en *diméthyl-2.5-éthyl-4-résorcine*, F. 95-97°. L'acétyl-2-résorcine a donné la *dioxy-2.6-formyl-3-acétophénone*, F. 105-106°, *anile*, F. 185°, condensée avec le malonate d'éthyle en *oxy-7-acétyl-8-coumarine-carbonate-3 d'éthyle*, F. 158-159°, avec l'acide cyanacétique en *acide oxy-7-acétyl-8-coumarine-carbonique-3*, F. 200-201° (déc.), avec l'acétylacétate d'éthyle en *oxy-7-diacétyl-3.8-coumarine*, F. 166-167°, *dérivé acétylé*, F. 170-177°, réduite par Zn amalgamé + ClH en *méthyl-4-éthyl-2-résorcine* F. 98-100°, *dérivé di-p-nitrobenzoylé*, F. 174-175°. La phloracétophénone a donné la *trioxy-2.4.6-formyl-3-acétophé-*

none, F. 180-182°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 283° (déc.). La gallacétophénone, la nitro-5-résacétophénone et l'isopaeonol ne se condensent pas avec CNH en dérivés formylés correspondants. P. CARRÉ.

Réactivité des phényl-p-benzyloxystyrylcétones; Rao S. N. et Wheeler T. S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1004-1005). — Les phényl-*p*-benzyloxystyrylcétones réagissent comme les dérivés *p*-alcoxystyrylés correspondants; en particulier, l'un des halogènes des dihalogénures de benzyloxychalcone réagit facilement avec les alcools. Le groupe céto-éthylénique des benzylidènescoumarones réagit avec l'acétylacétate d'éthyle ainsi que le même groupe des chalcones. *p-Tolyl-p-benzyloxystyrylcétone*, F. 111°, *dérivé dichloré*, F. 174°, *dérivé dibromé*, F. 114°; *p-tolyl-α-chloro-β-méthoxy- et β-éthoxy-p-benzyloxyphényléthylcétone*, F. 119° et 140°, *p-tolyl-α-bromo-β-méthoxy-et éthoxy...*, F. 125° et 145°; *o-oxyphényl-p-benzyloxystyrylcétone*, F. 115°, *dérivé acétylé*, F. 105-107°, *dérivé dibromé*, F. 153°, *dérivé acétylé*, de ce dernier, F. 114°, *o-oxyphényl-α-bromo-β-méthoxy- et β-éthoxy-p-benzyloxyphényléthylcétone*, F. 103°, et F. 102°; *p-tolyl-α-bromo-β-oxy-β-p-benzyloxyphényléthylcétone*, F. 125°; par action de la pyridine sur les dérivés dihalogénés ci-dessus on obtient les *p-tolyl-α-chloro- et α-bromo-p-benzyloxystyrylcétones*, F. 116°, et 126°. La réaction de CNK en milieu alcoolique sur le dibromure ci-dessus fournit la *benzyloxy-4'-flavone*, F. 190°; *benzyloxy-4'-flavanol*, F. 175-176°; la réaction de HOK alcoolique sur le dibromure donne la *p-benzyloxy-1-benzylidène-coumarone-2*, F. 202°, qui réagit avec l'acétylacétate d'éthyle pour former le composé $C_{28}H_{24}O_5$, F. 156°. P. CARRÉ.

Une nouvelle méthode générale de préparation d'α-aminocétones et de α.γ-diamino-cétones; Neber P. W., Burgard, Thier (*Lieb. Ann. Chem.*, 1936, **526,** 277). — La saponification du sulfoester des cétoximes conduit aux aminocétones (*Ann. Chem.*, 1935, **515,** 285). Dans le but d'obtenir la dihydroxy-3.4-ω-amino-acétophénone, cette méthode fut appliquée en vain au *diacétate de la dihydroxy-3.4-acétophénone* $C_{12}H_{12}O_5$, F. 91°, à son *dibenzoate* $C_{22}H_{16}O_5$, F. 118° et à l'*oxime de la diméthoxy-3.4-acétophénone* $C_{10}H_{13}O_3N$, F. 144°; celle-ci fournit seulement la *diméthoxy-3.4-acétanilide* $C_{10}H_{13}O_3N$, F. 133°. Cette méthode réussit très bien avec l'acétopipérone-oxime qui traitée par le sulfochlorure de toluol, puis saponifiée, fournit après hydrolyse l'ω-amino-acéto-pipérone. Celle-ci est préparée synthétiquement à partir de l'*α-nitro-β-(pipéronyl-3.4)-éthylène* $C_9H_7O_4N$, F. 161°, *composé monobromé* $C_9H_6O_4NBr$, F. 99°, *nitroalcool* $C_9H_9O_5N$, F. 94°. La condensation du sulfochlorure de *p*-toluol et de l'oxime de l'anilide acétylacétique fournit le *sulfoester* $C_{17}H_{18}O_4N_2S$. F. 128° (déc.) qui est saponifié, on isole le chlorhydrate de l'*α-amino-anilide-acétylacétique*. Celui-ci se transforme en solution aqueuse alcaline en *diazine* $C_{20}H_{20}O_2N_4$, F. 222° (déc.). De façon analogue, on obtient le chlorhydrate de la β-amino-α-hydrindone à partir du *p-toluol-sulfoester de l'α-hydrindone-oxime* $C_{16}H_{15}O_3NS$, F. 157° (déc.) et le *chlorhydrate de l-α-céto-β-amino-tétraline* $C_{10}H_{11}ON.HCl$, F. 117° (déc.) à partir du sulfoester correspondant. De même la *triméthyl-1.2.2-phényl-6-pipéridone-4* $C_{14}H_{19}ON$, F. 78° est transformée en oxime puis en *p-toluol-sulfo-ester* $C_{21}H_{26}O_3NS$, F. 107° (déc.) et enfin en triméthyl-1.2.2-phényl-6-amino-5-pipéridone. La *méthyl-1-diphényl-2.6-pipéridone-4 oxime* $C_{18}H_{20}ON_2$, F. 190° fournit le *p-toluol-sulfoester* $C_{25}H_{26}O_3N_2S$. F. 98°, ou le *β-naphtalène-sulfoester* $C_{28}H_{26}O_3N_2S$, F. 120° qui après saponification se transforment l'un et l'autre en *dichlorhydrate de méthyl-1-diphényl-2.6-amino-5-pipéridone* $C_{18}H_{22}ON_2Cl_2$, condensé par un alcali en *dihydro-1.4-diazine* $C_{36}H_{36}N_4$, F. 187°. Ce procédé de synthèse permet enfin de préparer la diamino-1.3-acétone. Le *p*-toluol-sulfoester de l'acétone oxime est transformé en amino-acétone puis en *benzoyl-amino-acétone* dont on prépare l'*oxime* $C_{10}H_{12}O_2N_2$, F. 136° puis le *p-toluol-sulfoester* $C_{17}H_{18}O_4N_2S$, F. 74° (déc.), celui-ci fournit alors le *chlorhydrate de benzoyl-diamino-acétone* $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$ qui est saponifié en 1.3-diamino-acétone. M. GARRY.

Sur les cétols-1.2; v. Auwers K., Ludewig H. et Müller A. (*Ann. Chem.*, 1936, **526,** 143). — Une étude plus approfondie des cétols 1.2 isomères : $C_6H_5.CO.CHOH.CH_3$ (désigné sous le nom de cétol B au lieu de cétol α) et $C_6H_5.CHOH.CO.CH_3$ (cétol A et non cétol β) montre que les corps étudiés précédemment par divers auteurs n'étaient pas purs. Le cétol A qui ne contient pas de doubles liaisons conjuguées possède, d'après Faworsky, une exaltation notable de R. M., et, d'après le même auteur, le cétol B a une R.M. normale, ce qui est incompatible avec la présence de ses 2 liaisons conjuguées. Pour la préparation du cétol A l'action de CH_3MgI sur l'amide mandélique donne un produit pur, mais avec un mauvais rendement; on prépare le cétol A par la méthode qui a été appliquée à la préparation du cétol B : action de CH_3COOK sur $C_6H_5.CO.CH_2Br.CH_3$, et saponification de l'acétate par H_2O en présence de CO_3Ba; après 40 h. d'ébullition le produit obtenu est un mélange de cétols A et B, riche en cétol A. L'action du SO_3NaH ne permet pas de séparer les 2 cétols; le cétol A pur s'obtient à partir de la mono-semicarbazone F. 194°, qu'on traite par NO_3H concentré. En transformant en ester formique $C_6H_5.CHBr.CO.CH_3$, on obtient après saponification le cétol A presque pur. Le cétol B est obtenu à l'état pur en chauffant longtemps à reflux $C_6H_5.CO.CHBr.CH_3$ avec HCOOK et CH_3O; le formiate est saponifié immédiatement par action de l'eau, en milieu neutre, à température ordinaire. Les 2 cétols sont des huiles jaunes, réduisant à froid la liqueur de Fehling, leur solution dans SO_4H_2 est brun-violet puis passe au rouge foncé. Le cétol A, traité successivement par Cl_3P et la poudre de Zn donne $CH_3COCH_2C_6H_5$ et le cétol B, traité de même façon donne $C_6H_5COC_2H_5$. Le cétol B est inaltéré quand on le distille sous pression réduite; distillé sous pression ordinaire il s'isomérise en cétol A; la même transformation a lieu par chauffage 20 h. avec $H_2O + CO_3Ba$, ou bien avec SO_4H_2 étendu; le cétol A ne subit pas d'isomérisation analogue. Cétol A, Eb. : 236-238; $d_4^{21} = 1{,}1041$, $n_\alpha^{21} = 1{,}52601$. Par action de $CH_3OH + ClH$ à température ordinaire il apparaît un corps $C_{21}H_{26}O_4$, F. 214°. Dérivés du cétol A : *oxime*, F. 112°,5; *semicarbazone*, F. 194°; *2.4-dinitrophénylhydrazone*, F. 126°; *dérivé o-acétylé* $C_{17}H_{16}O_6N_4$, F. 165-166°; en présence de $C_6H_5NHNH_2$ le cétol A donne la phénylhydrazone-A de l'acétylbenzoyle. *Ether oxyde méthylique* du cétol A $C_{10}H_{12}O_2$, Eb_{15} : 107-108, $d_4^{19,3} = 1{,}0482$, $n_\alpha^{19,3} = 1{,}50403$, *semicarbazone* $C_{11}H_{15}O_2N$, F. 157°,5-158°,5. *Dérivé benzoylé* du cétol A, F. 52°. Cétol B : Eb. : 242-246°, $d_4^{24,6} = 1{,}1060$, $n_\alpha^{24,6} = 1{,}53412$. *Oxime*, F. 133-134°. *Dérivé benzoylé*, F. 108-109°. *Formiate du cétol* B, très instable, Eb_{14} : 131°, $d_4^{19,7} = 1{,}1553$. A chaud le cétol B fournit la *dinitro-2.4-phénylhydrazone* du cétol A; il réagit lentement sur la semicarbazide et donne uniquement la disemicarbazone de l'acétylbenzoyle. L'action de CH_3MgBr sur le cétol A pur donne un mélange des 2 glycols qui correspondraient à la présence des 2 cétols A et B. Par contre C_6H_5MgBr conduit à un seul glycol théoriquement prévu. Par acétylation du cétol A (CH_3COCl dans C_5H_5N) on obtient un mélange des esters acétiques dérivés des cétols A et B, avec prédominance de l'acétate du cétol B. On obtient des résultats analogues, mais moins marqués, par benzoylation du cétol A (Faworsky). Le cétol B donne rapidement une *phényl-*

uréthane, F. 141-145-; la même phényluréthane se forme lentement par action de C_6H_5NCO sur le cétol A, à côté de diphénylurée. Au mémoire, tableau des constantes physiques des cétols A et B obtenus dans différentes préparations. M. MONTAGNE.

Sur les cétols-1.2 ; v. AUWERS, PÖTZ, NOLL (*Ann. Chem.*, 1938, **535**, 219). SUR LE MÉTHYLBENZOYLCARBINOL ET LE PHÉNYLACÉTYLCARBINOL. La constitution des cétols A et B décrits au précédent mémoire est confirmée par l'action de PCl_5 sur les oximes; l'oxime du cétol A donne C_6H_5CHO et avec l'oxime du cétol B on obtient C_6H_5CN. Par action de $C_6H_5NH.NH_2$ en présence d'une trace de ClH les 2 cétols fournissent une même 2.4-dinitrophénylhydrazone F. 170° (Hey). Avec la thiosemicarbazide le cétol A donne la thiosemicarbazone F. 206°, et le cétol B la *thiosemicarbazone* F. 143°. *Dithiosemicarbazone de l'acétylbenzoyle*, F. 218-220° (déc.). *A. thiosemicarbazone* F. 175° (déc.). SUR LE MÉTHYL-[DIBROMO-3.5-HYDROXY-4-BENZOYL]-CARBINOL. La *p*-hydroxypropiophénone (I), obtenue par transposition du propionate de phényle sous l'influence de F_4B, donne difficilement une *semicarbazone* $C_{10}H_{13}O_2N_3$, F. 166-167° ; *p-nitrophénylhydrazone* $C_{15}H_{15}O_3N$, F 187-188° ; *2.4-dinitrophénylhydrazone* $C_{16}H_{17}O_3N_3$, F. 148-149°. La bromuration de (I) dans CH_4O conduit à la dibromo-3.5-hydroxy-4-propiophénone (II) F. 115° ; *semicarbazone* F. 208-209° ; *dérivé acétylé* F. 79°,5-80°,5 ; *dérivé benzoylé* F. 121-122° ; éther méthylique $C_{10}H_{10}O_2Br_2$, F. 62-63° ; *semicarbazone*, F. 193-194°. Une nouvelle bromuration de (II) dans $CHCl_3$ provoque une substitution sur la chaîne latérale et on obtient la *tribromo-α-3.5-hydroxy-4-propiophénone* (III) $C_9H_7O_2Br_3$, F. 162-163° ; éther méthylique F. 103°. En traitant le composé (III) par HONa 2*n*, ou bien par actions successives de CH_3COONa, et $BaCO_3 + H_2O$ on arrive à un *cétol* (IV) $C_9H_8O_3Br_2$, F. 112° ; *phénylhydrazone* F. 192°. La constitution de ce cétol, tout à fait inattendue, est $HO.C_6H_2Br_2.CO.CHOH.CH_3$; elle est prouvée par le fait que l'*oxime* F. 162°, qui en dérivé est transformée par Cl_5P en dibromo-3.5-hydroxy-4-benzonitrile F. 178°. Il n'a pas été possible de transformer (IV) en dérivé chloré ou bromé et par suite de le réduire ; l'action sur (IV) de CH_2N_2 conduit à l'éther méthylique correspondant, qui par distillation subit une dismutation ; il est alors constitué par un mélange de glycol et de dicétone ; disemicarbazone F. 236°. La présence de substituants dans le noyau du cétol (IV) augmente donc sensiblement sa stabilité, si on le compare aux deux cétols isomères A et B étudiés dans les mémoires précédents. SUR LE MÉTHYL-[*p*-OXY-BENZOYL]-CARBINOL. Le groupe OH en para joue le même rôle et l'action de la soude sur le dérivé bromé $HOC_6H_4.CO.CHBr.CH_3$, F. 95°, conduit au *p-oxybenzoyl-méthylcarbinol* stable F. 141°, de formule $HOC_6H_4.CO.CHOH.CH_3$. La constitution de ce corps est prouvé par l'exaltation de R.M. qu'il présente et par le fait que son dérivé méthylé est réduit en *p*-méthoxy-propiophénone. L'action de la semicarbazide sur le cétol conduit surtout à la disemicarbazone du *p*-oxy-benzoyl-acétyle. Le *p*-méthoxy-benzoyl-méthylcarbinol, $C_{10}H_{12}O_3$, Eb. 9 m. 5 : 158-159°, s'obtient de même façon. M. MONTAGNE.

Sur la déshydratation du phénylpropénylglycol symétrique. Formation d'aldéhyde (transposition hydrobenzoïnique) et de cétone ; DEUX Y. et ABRAGAM D. (*C. R.*, 1939, **208**, 2084-2086). — La déshydratation du phénylpropénylglycol par SO_4H_2 dilué chaud donne, comme l'isomérisation de l'époxyde correspondant, l'*aldéhyde* ramifié résultant d'une transposition hydrobenzoïnique avec migration du propényle C_3H_5 (formule $CH_3CH{=}CH{-}(C_6H_5)CH{=}CHO$ ou plus vraisemblablement $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}C(C_6H_5){-}CHO$; Eb_{13} : 139-140° ; *semicarbazone*, F. 167-168°). On obtient en même temps, par déshydratation vinylique et migration d'H, la *benzylpropénylcétone* (*semicarbazone*, F. 85-86°). Le radical propényle présente donc un caractère aromatique analogue à celui du vinyle, quoique moins marqué. Y. MENAGER.

Méthodes générales de synthèse des acides benzil-o-carboniques et des acides β-désoxybenzoïne-o-carboniques ; BUU-HOÏ (*C. R.*, 1939, **208**, 2082-2084). — 1° L'anhydride phtalonique (I), condensé avec les carbures aromatiques dans les conditions de la réaction de Friedel et Crafts, donne avec d'excellents rendements les *acides benzil-o-carboniques* (II) : Ar= C_6H_5, F. 141°,5 ; Ar=$CH_3C_6H_4$, F. 146°. 2° Dans les mêmes conditions, l'anhydride homophtalique (III) fournit les *acides β-désoxybenzoïne-o-carboniques* (IV) $Ar' = CH_3.C_6H_4$; F. 160° ; $Ar' = CH_3O.C_6H_4$, F. 150° ; $Ar' = (CH_3O)_2^{(3',4')}.C_6H_3$, F. 185° ; $Ar' = (HO)^{(4')}(CH_3)^{(2')}[(CH_3)_2CH]^{(5')}.C_6H_2$, F. 148°. 3° Ces deux anhydrides sont capables de fournir aussi les autres réactions Friedel et Crafts de l'anhydride phtalique. L'ordre de réactivité décroissante est le suivant : anhydrides phtalonique, phtalique, homophtalique.

(I) $C_6H_4<^{CO-CO}_{CO-O}$ $\quad C_6H_4<^{CO.CO.Ar}_{CO_2H}$ (II)

(III) $C_6H_4<^{CH_2-CO}_{CO-O}$ $\quad C_6H_4<^{CH_2.CO.Ar}_{CO_2H}$ (IV)

Y. MENAGER

Sur la vitesse de formation du benzoate d'ammonium ; MARKOWSKA D. et VALENSI G. (*C. R.*, **208**, 1648-1650). — L'étude avait pour but la mesure des vitesses de neutralisation de l'acide benzoïque par NH_3. Les meilleures conditions ont été réalisées en opérant sur des aiguilles indépendantes obtenues par sublimation de l'acide d'origine. La représentation graphique adoptée élimine l'influence du diamètre des aiguilles et fournit des isothermes rectilignes, avec une vitesse de neutralisation passant par un maximum vers 30° et sensiblement proportionnelle à la puissance 0,6 de la pression d'ammoniac. Y. MENAGER.

Structure et absorption de l'acide o-phtalaldéhydique ; BUU-HOÏ et LIN-CHEKIN (*C. R.*, 1939, **209**, 221-223). — La spectrographie de l'acide *o*-phtalaldéhydique a permis de régler la question, très controversée jusqu'ici, de la structure de ce corps. La comparaison des courbes d'absorption des sels et des phtalides établit que l'acide existe en solution sous les deux formes tautomères *oxoacide* (I) et *oxylactonique* (II), dont l'équilibre est réglé par les conditions du milieu, nature du solvant et température.

(I) $C_6H_4<^{CHO}_{CO_2H} \rightleftharpoons C_6H_4<^{CHOH}_{CO-}>O$ (II)

Y. MENAGER.

Recherches sur les acides γ-cétoniques. I ; MITTER P. C. et DE S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 35-42). — *Acide γ-p-méthoxyphényl-γ-cétobutyrique* (anisol + anhydride succinique + Cl_3Al, F. 146° ; *semicarbazone*, F. 185-186° ; *acide γ-p-méthoxyphénylbutyrique* (par réduction du précédent par Zn amalgamé), F. 61° ; *céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-méthoxy-7-naphtalène* (précédent + P_2O_5), F. 62°, *semicarbazone*, F. 221° ; *tétrahydro-1.2.3.4-méthoxy-7-naphtalène* $Eb_{5,5}$: 103-105° ; la condensation du céto-1-méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène avec CH_3MgI donne le *méthyl-1-méthoxy-7-dihydro-3.4-naphtalène*, $Eb_{5,5}$: 124° que le Se déshydrogène en *méthyl-1-méthoxy-7-naphtalène*, F. 46°, *picrate*, aiguilles F. 117° ; son hydrogénation catalytique

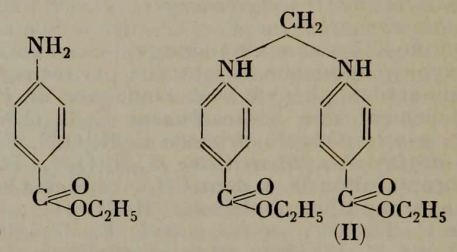
conduit au *méthyl-1-méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène*, Eb_8 : 116°. *Acide γ-hydroxy-2-diméthoxy-3.4-phényl-γ-cétobutyrique*, aiguilles F. 152°; *acide γ-hydroxy-2-diméthoxy-3.4-phénylbutyrique*, F. 103°; *céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-hydroxy-5-diméthoxy-6.7-naphtalène*, aiguilles (éther) F. 155°, *semicarbazone*, F. 226°; *tétrahydro-1.2.3.4-hydroxy-5-diméthoxy-6.7-naphtalène*, $Eb_{5.5}$: 148-154°. *Acide γ-hydroxy-2-méthoxy-4-phényl-γ-cétobutyrique* (anhydride succinique + éther diméthylique du résorcinol + Cl_3Al) F. 154°, *semicarbazone*, F. 198°; *γ-diméthoxy-2.4-phényl-γ-cétobutyrate d'éthyle* (formé à côté du précédent), Eb_5 : 198-200°. *Acide γ-diméthoxy-2.4-phényl-γ-cétobutyrique*, F. 147°, *semicarbazone*, F. 166°; *acide γ-diméthoxy-2.4-phénylbutyrique*, Eb_5 : 199-201°; F. 49°. *Acide γ-o-hydroxyphényl-γ-cétobutyrique* (anhydride succinique + phénol + Cl_3Al), F. 145°; *acide γ-o-hydroxyphénylbutyrique*, F. 67°. M. GRANDPERRIN.

Reherches sur les acides γ-cétoniques. II Mitter P. C. et De L. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 199-208). — La condensation de l'anhydride méthylsuccinique avec le phénol, l'anisol, l'éther diméthylique du résorcinol et de l'éther triméthylique du pyrogallol donne naissance aux acides β-aroylpropioniques; leur réduction donne les acides γ-arylbutyriques. Ils ont été cyclisés en céto-tétrahydronaphtalènes et ceux-ci transformés en naphtalènes correspondants. *Acide α-méthyl-β-anisoylpropionique*, plaques F. 144°, *semicarbazone* F. 162° (déc.); par oxydation il donne l'acide méthoxy-4-benzoïque; *dérivé pyrylium*, F. > 300°; *α-méthyl-β-anisoyl-propionate d'éthyle*, Eb_5 : 185-187°: *acide α-méthyl-γ-(p-méthoxy-phénylbutyrique*, Eb_5 : 180-182°, *ester éthylique*, $Eb_{4.5}$: 146-148°; *céto-1-méthyl-2-méthoxy-7-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène* (cyclisation du précédent par P_2O_5), Eb_5 : 150-152°, *semicarbazone*, F. 197°; il donne, par condensation avec CH_3MgI, un mélange de carbinol et de lactone *tétrahydro-1.2.3.4-méthyl-2-méthoxy-7-naphtalène*, Eb_5 : 114-115°; *méthyl-2-méthoxy-7-naphtalène* (déshydrogénation du précédent par Se) feuillets (alcool) F. 89-90°, *picrate*, aiguilles orangés, F. 119°. *Acide α-méthyl-β-(o-hydroxy)-benzoyl-propionique* (phénol + anhydride-méthylsuccinique), aiguilles (alcool) F. 161°, *éther méthylique*, F. 92-94°, *dérivé pyrylium*, F. > 330°; *acide α-(méthyl-γ-o-hydroxy-phénylbutyrique*, $Eb_{5.5}$: 170-173°. La condensation de l'éther diméthylique du résorcinol avec l'anhydride méthylsuccinique donne naissance à deux produits dont l'un est vraisemblablement l'acide β-diméthoxy-2.4-benzoyl-α-méthylpropionique, aiguilles, F. 130-131° et l'autre un isomère, F. 141-142°; l'éther triméthylique du pyrogallol donne également 2 substances: aiguilles jaunes F. 155°, et F. 175°; la 1re forme un dérivé pyrylium et donne une semicarbazone F. 208-209°, par réduction elle donne l'*acide α-méthyl-γ-(2-hydroxy-diméthoxy-3.4)-phénylbutyrique*, aiguilles (éther de pétrole) F. 83-85°; *céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-méthyl-2-hydroxy-6-diméthoxy-6.7-naphtalène*, aiguilles (alcool), F: 130-132°, *semicarbazone*, F. 228-229°. *Tétrahydro-1.2.3.4-méthyl-2-hydroxy-5-diméthoxy-6-7-naphtalène*, Eb_6 : 152-154°. M. GRANDPERRIN.

Oxydation catalytique du naphtalène dans la phase gazeuse. Anhydride phtalique; Spada A. (*Ann. Chim. App.*, 1939, **29**, 17-29). — Revue des diverses méthodes de fabrication de l'anhydride phtalique. L'auteur explique le mécanisme de la réaction d'oxydation de la naphtaline en divers composés parmi lesquels le principal est l'anhydride phtalique. Description des catalyseurs utilisés dans la réaction et des principes fondamentaux sur lesquels fonctionnent les appareils industriels d'oxydation. M. MARQUIS.

Etude des propriétés optiques de quelques monoesters des acides nitro-3- et 4-phtalique; Kurtz H. W., Fry J. H., Williams E. F. et Willard M. L. (*Division of Microchem., Amer. Chem. Soc.*, séances tenues à Baltimore, 3-7 avril 1939).

Action du formol sur l'anesthésine; Lecoq H. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48**, 71-76). — Le formol réagit sur l'anesthésine (I) en solution aqueuse très légèrement acide, en donnant un précipité blanc, floconneux, plus ou moins cristallin, insoluble dans l'eau même à chaud, soluble dans les solvants organiques et dans CHl dilué chaud d'où il ne reprécipite pas par refroidissement. Après recristallisation, le produit est en aiguilles blanches, F. 185°,5, et ne présente les réactions du formol et de l'anesthésine qu'après hydrolyse. C'est du *méthylène-diamino-diphényl-p-carboxylate d'éthyle* (II) formé par la combinaison d'une



(I) (II)

molécule de CH_2O avec 2 molécules d'anesthésine avec départ d'une molécule d'eau, quelles que soient les proportions des réactifs. Y. MENAGER.

Sur la transposition de la N-benzyl-aniline et de la 2-hydroxybenzyl-aniline; Takaota M. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1249-1252). — La N-benzyl-aniline et la 2-hydroxybenzyl-aniline subissent la transposition de Hofmann en présence du chlorure cobalteux. F. EGAMI.

Réactions de quelques diamines aromatiques avec le malonate d'éthyle; Mehta T. N. et Thosar V. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 629-632). — Par chauffage à 115-120° pendant 8 heures du malonate d'éthyle avec la benzidine, on obtient: 1° de l'*amino-4-biphénylmalonate d'éthyle-4'*:

$$H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$$

F. 139-140°, soluble C_2H_5OH, insoluble dans l'éther et l'eau; *dérivé azoïque* avec le β-naphtol, plaques rouges F. 298° (déc.); 2° du *biphényl-dimalonate de diéthyle-4.4'* $C_{22}H_{24}O_6N_2$, F. > 300°; peu soluble dans l'alcool chaud, insoluble à froid; l'*acide correspondant* (par hydrolyse) $C_{18}H_{16}O_6N_2$ se décarboxyle à 300° en diacétyl-benzidine; 3° la *malonylbenzidine*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, insoluble dans tous les solvants organiques sauf le nitrobenzène, F. > 300°. Tableau comparatif des rendements de ces 3 dérivés suivant les concentrations et les températures. La même réaction, appliquée à la tolidine donne du *di-o-tolyl-dimalonamate de diéthyle-4-4'* $C_{24}H_{28}O_6N_2$, peu soluble dans l'alcool chaud, F. > 300°; appliquée à la *p*-phénylène-diamine elle donne, entre autres produits, du *p-phénylène-dimalonamate de diéthyle, acide correspondant* $C_{12}H_{12}O_6N_2$, F. 300° (déc.) et du *p-acétaminophényl-malonamate d'éthyle* $C_{13}H_{16}O_4N_2$, F. > 300°, *acide correspondant* $C_{11}H_{12}O_4N_2$, F. > 300° (déc.). M. GRANDPERRIN.

L'équilibre dans les systèmes binaires qui contiennent des phénylènes-diamines; Pusin N. A. et Dezelic M. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 65-75). — On étudie par l'analyse thermique les mélanges des phénylènes-diamines avec les acides benzoïque et cinna-

mique, le salol, le thymol et le menthol. Les deux acides forment des combinaisons équimoléculaires avec les 3 phénylènes diamines, mais les combinaisons avec l'*o*- et la *m*- sont instables. En outre, l'acide benzoïque avec l'*o*- et la *m*-, l'acide cinnamique avec l'*o*- forment des combinaisons 1 mol. diamine + 2 mol. acide. Le salol, le thymol, le menthol ne forment avec certaines diamines que des mélanges de cristaux. H. WAHL.

Problèmes d'orientation, II. La nitration des acétyltoluidines ; Mc Gookin A. et Swift S. R. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58,** 152-154). — La nitration de l'*o*-acétyltoluidine est facilitée par la présence de $CH_3COH_2 + (CH_3CO)_2O$ mais la séparation des trois dérivés nitrés obtenus (3-, 4-, et 5-) est difficile et n'est jamais totale. Dans le cas de la *m*-acétyltoluidine, les meilleurs rendements sont obtenus en présence de $CH_3CO_2H + SO_4H_2$. Même remarque que précédemment pour ce qui concerne la séparation des dérivés nitrés en -4 et en -6. La nitration de la *p*-acétyltoluidine est de préférence effectuée en présence de $(CH_3CO)_2O$ seul. Le dérivé nitro-3 est assez aisément séparé du dérivé dinitro-3.5. Tous ces dérivés nitrés retiennent très facilement H_2O et les rendements très élevés mentionnés dans la littérature n'ont pu être obtenus par les auteurs qui ont utilisé des conditions très strictes de séchage. Nitro-3-*o*-toluidine, F. 97° ; dérivé acétylé, F. 158°. Nitro-4-*o*-toluidine, F. 107° ; dérivé acétylé, F. 151°. Nitro-5-*o*-toluidine, F. 129° ; dérivé acétylé, F. 102°. Nitro-4-*m*-toluidine, F. 110° ; dérivé acétylé, F. 87°. Nitro-6-*m*-toluidine, F. 134° ; dérivé acétylé, F. 102°. Nitro-3-*p*-toluidine, F. 117° ; dérivé acétylé, F. 95°. Dinitro-3.5-*p*-toluidine, F. 169° : dérivé acétylé. F. 195°. L. SAUVE.

Sur les spectres d'absorption infrarouges des xylidines et le phénomène d'empêchement stérique ; Yeou Ta (*C. R.*, 1939, **208,** 1993-1995). — La comparaison des spectres des 4 xylidines isomères dans un domaine où ils sont relativement simples fait ressortir les faits suivants, par lesquels se distingue des trois autres l'isomère 1.3.2 : aspect anormal du groupe de bandes (CH_3) ; intensité plus marquée des bandes (NH_2) ; par dilution, déplacement plus accentué de la bande (NH_2) la plus intense vers les grandes longueurs d'onde. Ces faits s'interprètent bien par l'hypothèse, qu'on essaiera de vérifier, d'une association des molécules par la liaison NH —➤ N, qui rendrait compte de l'empêchement stérique existant dans le dérivé 1.3.2 par le fait de la situation de NH_2 entre deux CH_3.

Y. MENAGER.

Electrolyse de la phénylalanine et de ses dérivés dans une solution d'acide azotique ; Takayama Y., Matsusaka H. et Tsubuku Y. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59,** 1375-1381). — Par l'électrolyse (4 amp. à 10 amp./dm² ; électrodes : platine ; température : 50-100°) de la phénylalanine en solution dans l'acide azotique et l'acide oxalique. On obtient les mêmes dérivés à partir de la *p*-nitrophénylalanine et de l'acide phénylactique dans les mêmes conditions. Le mécanisme de la réaction serait le suivant :

Phénylalanine —➤ *p*-nitrophénylalanine —➤ *p*-nitrobenzaldéhyde + acide oxalique —➤ acide *p*-nitrobenzoïque.

F. EGAMI.

Action du chlorure de sulfuryle sur les arylamides des acides aromatiques. I ; Jadhav G. V. et Sukhtankar D. R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 648-650). — Les arylamides de l'acide benzoïque donnent avec SO_2Cl_2 en solution C_6H_6 des produits halogénés ; le *Cl* se place dans le noyau basique d'abord en para par rapport au groupement amido ; un excès de SO_2Cl_2 détermine l'introduction d'un second Cl dans le même noyau en ortho ; les produits obtenus ont été identifiés par hydrolyse et synthèse. *Benzo-p-chloroanilide*, F. 190-191° ; *benzo-dichloro--2.4-anilide*, F. 115-116° ; *benzo-dichloro-3.4-anilide*, F. 143-144° ; *benzo-chloro-5-o-toluidide*, F. 162-163° ; *benzo-chloro-6-m-toluidide*. F. 116-118° ; *benzo-dichloro-2.6-m-toluidide*, F. 147-148° ; *benzo-dichloro-4.6-m-toluidide*, F. 111-112° ; *benzo-chloro-3-p-toluidide*, F. 139° ; *benzo-dichloro-3.5-p-toluidide*, F. 114-115° ; *benzo-chloro-3-p-toluidide*, F. 139° ; *benzo-dichloro-3.5-p-toluidide*, F. 114-115° ; *benzo-chloro-3-p-toluidide*, F. 138° ; *benzo-dichloro-2.5-p-anisidide*, F. 136-137° ; *benzo-chloro-2-p-phénétidide*, F. 171-172° ; *benzo-dichloro-2.5-phénétidide*, F. 143-144° ; *benzo-chloro-4-α-naphtyl-amide*, F. 226° ; *benzo-dichloro-2.4-α-naphtylamide*, F. 212-213° ; *benzo-chloro-1-β-naphtylamide* F. 171° ; *benzo-nitro-2-chloro-4-anilide* F. 130°. M. GRANDPERRIN.

Action du chlorure de sulfuryle sur les arylamides des acides aromatiques. II. Influence orientante des groupements dans les réactions de substitutions des composés aromatiques ; Hirwe N. W., Jadhav G. V. et Sukhtankar D. R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16,** 280-284). — Le chlorure de sulfuryle donne avec les arylamides de l'acide salicylique des dérivés chlorés à la fois dans la partie acide et dans la partie basique de la molécule ; en variant les proportions de chlorure de sulfuryle on observe que le *Cl* se place en premier lieu en *para* par rapport à — *OH* et en *para* par rapport à — NHCOR, puis en *ortho* par rapport à *OH* et en *ortho* par rapport à NHCOR. Dans le cas des arylamides des acides *o*-méthoxy- et *o*-chlorobenzoïques et de l'acide *o*-toluique, le *Cl* se place uniquement dans la partie basique de la molécule. La constitution des dérivés obtenus est établie par hydrolyse et synthèse. *Chloro-5-salicyl-anilide* $C_{13}H_{10}O_2NCl$, F. 203-204° ; *chloro-5-salicyl-chloro-4'-anilide*, F. 215-216° ; *dichloro-3.5-salicyl-dichloro-2'.4'-anilide*, F. 174-175° ; *chloro-5-salicyl-chloro-5'-o-toluidide*, F. 171-172° ; *dichloro-3.5-salicyl-chloro-5'-o-toluidide*, F. 197-198° ; *chloro-5-salicyl-m-toluidide*, F. 144-145° ; *chloro-5-salicyl-chloro-6'-m-toluidide*, F. 221-222° ; *dichloro-3.5-salicyl-dichloro-4'.6'-m-toluidide*, F. 214-215° ; *chloro-5-salicyl-p-toluidide*, F. 216-217° ; *dichloro-3.5-salicyl-chloro-3'-p-toluidide*, F. 164-165° ; *o-méthoxybenz-chloro-4-anilide*, F. 75-76° ; *o-méthoxybenz-chloro-5-o-anisidide*, F. 135-136° ; *o-tolu-chloro-4-anilide*, F. 133-134° ; *o-tolu-dichloro-2.4-anilide*, F. 128° ; *o-tolu-chloro-5-o-toluidide*, F. 182° ; *o-tolu-dichloro-4.6-m-toluidide*, F. 120-121° ; *o-tolu-chloro-3-p-toluidide*, F. 119-120° ; *o-chlorobenz-chloro-4-anilide*, F. 119-120° ; *o-chlorobenz-dichloro-3-4-anilide*, F. 143°. M. GRANDPERRIN.

Sur quelques transformations de la dulcine ; Alberti C. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 150-162). — Par l'action du chlorure de chloracétyle sur la bimagnésyldulcine, il se forme la *N-(p-phénétol)-hydantoïne* aiguilles blanc-crème sans saveur F. 201°-202° et de la monochloroacétyldulcine. Par ébullition de la N-(*p*-phénétol)-hydantoïne avec $(OH)_2Ba$ à 5 0/0, il se forme l'*acide N-(p-phénétol)-hydantoïnique* ou *acide N-dulcinylacétique* F. 179°-180°. Le sel de NH_4 de cet acide donne des précipités avec les sels de Ag, Fe^{+++}, Mg^{++}, Pb et Cu^{++}. En traitant la monomagnésyldulcine par le chlorure de chloracétyle, il se forme la *monochloroacétyldulcine* F. 181°-182° qui s'obtient aussi en chauffant la dulcine avec le chlorure de chloracétyle. Par ébullition avec un alcali N/2 ou un acide minéral dilué, ce composé se décompose en dulcine et acide glycolique. En faisant réagir le chlorure de benzoyle avec la monomagnésyldulcine, il se forme la *monobenzoyldulcine* F. 215°-217° et avec la bimagnésyldulcine, la *dibenzoyldulcine* F. 170°-171°. Ces 2 composés sont insipides. La monobenzoyldulcine est facilement hydrolysée en dulcine et acide benzoïque par les acides et les alcalis

dilués tandis que la dibenzoyl-dulcine n'est pas attaquée dans ces conditions. M. MARQUIS.

Sur la pyrolyse de la chloroacétyldulcine et de la monobenzoyldulcine ; ALBERTI C. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 162-166). — Dans la pyrolyse de la chloroacétyldulcine et de la monobenzoyldulcine, il se forme comme produit principal de la di-(*p*-éthoxyphényl)-urée avec dans le cas de la chloroacétyldulcine du CO_2, de la chloroacétamide et du chloracétonitrile et dans le cas de la monobenzoyldulcine du CO_2, de la benzamide et du benzonitrile. Ces résultats confirment l'exactitude des formules de constitution attribuées à ces dérivés de la dulcine. M. MARQUIS.

Constantes optiques de la benzamide, de ses homologues et de quelques amides aliphatiques ; WILLARD M. L. et MARESH C. (*Division of Microchem., Amer. Chem. Soc.*, séances tenues à Baltimore, 3-7 avril 1939). — Examen cristallographique, au moyen du microscope polarisant, d'après la technique de W. M. D. Bryant. M. KERNY.

Les phénylthiocarbamides. Contribution à l'étude de la triade N-C-S. VI. Action de l'acide nitreux sur l'α.β-méthylphényl-thiocarbamide ; LAL K. B. et KRALL H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 217-221). — L'action de l'acide nitreux sur la phényl et l'α.α'-méthylphénylthiocarbamides a été étudiée par Mehta et Krall (*Ibid.*, 1935, **12**, 635) et Krall (*Ibid.*, 1937, **14**, 478) ; les auteurs examinent cette même action sur l'α.β-méthylphénylthiocarbamide : *a*) en présence de CH_3COOH ils obtiennent le *dérivé nitrosé* : $C_6H_5NH.CS.N{<}^{NO}_{CH_3}$, aiguilles jaunes F. 84° (déc.), peu stable ; ClH *n* le décompose avec départ de NO, formation de S et d'une base $C_{16}H_{18}N_4S$, F. 82°, stable à l'état sec, qui forme 2 *picrates*, cubes F. 195°, et féuillets ou aiguilles, F. 153-154° ; les alcalis décomposent le dérivé nitrosé en isosulfocyanate de phényle et N ; *b*) en présence de ClH *4n*, NO_2H produit d'abord une coloration rouge : il y a eu oxydation en :

$$[C_6H_5.NH.C(N.CH_3)S]_2$$

avec départ de NO (99 0/0) ; la base formée perd ensuite la moitié de son S et redonne le composé précédent $C_{16}H_{18}N_4S$. Les auteurs suggèrent la possibilité que ce composé soit le produit intermédiaire de la synthèse des diazothiols par oxydation des thiocarbamides. — **VII. Nouvelles recherches sur l'extension de quelques décompositions hydrolytiques de la phénylthiocarbamide. Réactions de l'éthylate de sodium sur la phénylthiocarbamide et de l'anhydride acétique et autres agents hydrolysants sur les α.α' et l'α.β-méthyl-phénylthiocarbamides ;** ID. (*Ibid.*, 221-228). — Mehta et Krall ont moutré (*Ibid* , 1935, **12**, 635) que les agents hydrolysants décomposent la phénylthiocarbamide suivant les 3 réactions :

$$C_6H_5.NH.CS.NH_2 \rightarrow SH_2 + C_6H_5NH.CN \quad (I)$$
$$C_6H_5.NH.CS.NH_2 \rightarrow C_6H_5.NH_2 + HSCN \quad (II)$$
$$C_6H_5.NH.CS.NH_2 \rightarrow NH_3 + C_6H_5.NCS \quad (III)$$

C_2H_5ONa, en présence d'alcool entraîne la décomposition suivant (I) ; en évaporant l'alcool, la réaction (II) prédomine. Le comportement de l'α α-méthylphénylthiocarbamide vis-à-vis des agents hydrolysants est différent de celui de la phénylthiocarbamide ; elle se décompose en méthylaniline et acide thiocyanique. La α.β-méthylphénylthiocarbamide se comporte comme la phénylthiocarbamide. Une augmentation de l'acidité du milieu n'influe pas sur l'orientation de la décomposition. M. GRANDPERRIN.

Les phénylthiocarbamides. Contribution à l'étude de la triade N. C. S. VIII. La chimie de la base d'Hector et essais de sa synthèse ; LAL B. et KRALL H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 31-34). — Contrairement à la théorie de Fromm, la base d'Hector $C_{14}H_{12}N_4S$ est pour l'auteur un produit d'oxydation directe de la phénylthiocarbamide par H_2O_2 en milieu peu acide. Cette manière de voir est en accord avec les résultats négatifs obtenus en oxydant un mélange de phénylcyanamide et de phénylthiocarbamide, ou un mélange de monophénylguanidine et d'iso-sulfocyanate de phényle ou de diphénylguanidine et d'acide thiocyanique ; et d'autre part avec l'action de NO_2H sur la phénylthiocarbamide suivante :

$$2C_6H_5NH.CS.NH_2 + 4NO_2H \rightarrow C_{14}H_{12}N_4S + S + 4NO + OH_2$$

M. GRANDPERRIN.

Transformation des nitriles acétylphénylglycoliques substitués en phénylacétamides α-halogénées ; HAHN G., STIEHL K. et SCHULZ H. J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1291-1301). — Le *nitrile acétoxy-3-méthoxy-4-acétylphénylglycolique*, F. 85° $Eb_{0,5}$ = 185-195°, est transformé par ClH anhydre en *α-chloro-(acétoxy-3-méthoxy-4-phényl)-acétamide* F. 135-136° ; *nitrile méthoxy-3-acétoxy-4-acétylphénylglycolique*, F. 103-104°, Eb_2 = 180-190°. Les *nitriles diméthoxy-3.4-* et *méthylènedioxy-3.4-acétylphénylglycoliques*, F. 78° et 71°, ont été transformés de même en *α-chloro-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 145°, et *α-chloro-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 107° ; par action de CH_4O, de NH_3 et des bases organiques, le premier de ces dérivés α-chlorés a été transformé en *α-méthoxy-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 126°, *α-amino . . . -*, F. 132-134°, *α-diéthylamino . . . -*, F. 133°, *α-anilino . . . -*, F. 167-169°, *α-homovératrylamino . . . -*, F. 146°. La réaction de N_3Na sur les dérivés α-chlorés ci-dessus a donné l'*α-azimino-(acétoxy-3-méthoxy-4-phényl)-acétamide*, F. 124°, l'*α-azimino-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 145°, l'*α-azimino-(méthylène-dioxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 95°,5-96°,5 ; par action de CNK sur le dérivé α-chloré correspondant on a préparé l'*α-cyano-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 151°. La réaction de l'isocyanate de phényle sur la diméthoxy-3.4-phénylacétamide donne la *N-phényl-N'-homovératroylurée*, F. 166°. P. CARRÉ.

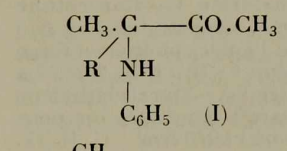
Synthèse d'acides alcoyloxyphénylacétiques ; HAHN G. et SCHULZ H. J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1302-1308). — On a hydrogéné sur Pt Adams, l'α-chloro-(acétoxy-3-méthoxy-4-phényl)-acétamide, en *acétoxy-3-méthoxy-4-phénylacétamide*, F. 141° ; l'α-chloro-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide en *diméthoxy-3.4-phénylacétamide*, F. 146-147°, l'α-chloro-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-acétamide en *méthylènedioxy-3.4-phénylacétamide*, F. 172-173°, et l'α-chloro-(diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide en *cyclohexylacétamide*, F. 171-172°. Ces amides ont été hydrolysées par HOK à 15 0/0 en acides homoisovanillique, homovératrique et homopipéronylique. La diméthoxyphénylacétamide a été bromée en *bromo-6-diméthoxy-3'.4-phénylacétamide*, F. 195,5-196°,5. P. CARRÉ.

Spectres Raman et structure des amides ; SANNIÉ C. et POREMSKI V. (*C. R.*, 1939, **208**, 2073-2075). — Les spectres Raman de l'acétamide, des mono- et di-éthylacétamides et de l'imino-éther éthylique ont été obtenus dans diverses conditions expérimentales : corps purs, solutions dans H_2O, ClH, dioxane, etc, Les changements de structure correspondant au passage d'un milieu à l'autre, négligeables aux fréquences inférieures à 1500 cm^{-1}, sont profonds entre 1500 et 1750 cm^{-1}. Le nombre des bandes qu'on peut attribuer

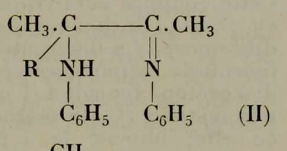
aux liaisons C=C ou C=N montre qu'il y a lieu d'envisager pour les amides au moins 4 formes : forme de résonance dans les solvants non polaires, forme iminoalcool, forme excitée, forme amide vraie ; il se produit en outre des phénomènes d'association, différents dans l'eau et dans les solvants non polaires. La liaison C=N semble néanmoins exister dans presque tous les cas.

Y. MENAGER.

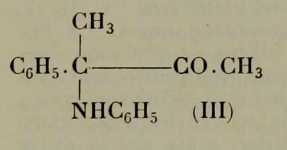
Action des dérivés organomagnésiens sur le diacétyle-dianile et sur le benzilédianile ; MONTAGNE M. et GARRY M. (*C. R.*, 1939, **208**, 1735-1737). — I. Le diacétyle-dianile se condense avec les organomagnésiens mixtes en solution éthérée à chaud avec fixation du radical alcoyle sur la chaîne carbonée et formation d'une *α-anilinocétone* (I) par hydrolyse acide, ou de son *dérivé phényliminé* (II) par hydrolyse alcaline, *Phénylimino-2 méthyl-3 anilino-3 butane* (I, R = CH_3), F. 65-66°, Eb_3 : 155-157° ; *picrate*, F. 150°. *Phénylimino-2 méthyl-3 anilino-3 pentane* (I, R = C_2H_5), F. 85-87°, Eb_{20} : 218-219° ; *picrate*, F. 143-144° (déc.) ; *dérivé acétylé*, F. 219°. *Phénylimino-2-méthyl-3-anilino-3 heptane* (I, R = nC_4H_9), F. 74°. *Méthyl-3 anilino-3 butanone-2* (II, R = CH_3), F. 62°, Eb_{24} : 153-155° ; *picrate*, F. 112-114° (déc.) ; *dérivé acétylé*, F. 73-74° ; *oxime*, F. 141°. *Méthyl-3 anilino-3 pentanone-2* (II, R = C_2H_5), F. 45°, Eb_{15} : 153-154° ; *picrate*, F. 94-95° ; *oxime*, F. 82°. *Méthyl-3 anilino-3 heptanone-2* (II, R = nC_4H_9), F. 84° ; *picrate*, F. 130° (déc.) ; *dérivé acétylé*, F. 71-74° ; *oxime*, F. 96°. II. Le benzile-dianile réagit de façon analogue sur CH_3MgI en donnant en milieu alcalin le dérivé phényliminé (IV) F. 154°, et par hydrolyse acide l'*α-anilinométhyldésoxybenzoïne* (III), F. 142°, qui présente une inertie totale vis-à-vis des réactifs de la fonction amine secondaire.



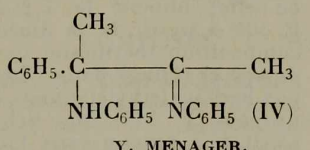
(I)



(II)



(III)



(IV)

Y. MENAGER.

Les acides triazocinnamiques isomères et leurs dérivés ; ASWATH NARAIN RAO P. et VENKATARAMAN P. R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 194-204). — Les acides triazocinnamiques ont été obtenus à partir des amino acides correspondants, par diazotation et double décomposition du sel de diazo par l'azide de Na. *Acide o-triazocinnamique*, aiguilles (acétone), F. 186° (déc.), peu soluble dans C_6H_6, soluble dans $CHCl_3$, acétone (avec fluorescence verte) ; *dibromure*, aiguilles prismatiques C_6H_6, F. 165-166° (déc.) ; l'acide est stable vis-à-vis d'une solution de HOK à 12 0/0 : MnO_4K en solution à 4 0/0 le transforme en *acide o-triazobenzoïque*, F. 143-144° ; la réduction par le sulfure d'NH_4 jaune, donne l'acide *o*-aminocinnamique ; par Sn + ClH on obtient le *carbostyrryle*, F. 199° ; par l'amalgame de Na le *dihydrocarbostyryle*, F. 163°. *Acide m-triazocinnamique*, aiguilles prismatiques (acétone), F. 165° (déc.). Il se forme à côté un acide F. 268-270° ; *dibromure* F. 157°. De même que l'acide *o*, l'isomère *m* donne avec MnO_4K dilué l'*acide m-triazobenzoïque*, aiguilles brillantes, F. 160° ; la réduction par $(NH_4)_2S$ ou par Sn + ClH conduit à l'acide *m*-aminocinnamique ; par l'amalgame de Na on obtient l'acide β-*m*-aminophénylpropionique, aiguilles, F. 83°. *Acide p-triazocinnamique*, cristaux (acétone) déc. 195-196° ; *dibromure*, prismes (C_6H_6), F. 140-141° ; MnO_4K dilué, l'oxyde en *acide p-triazobenzoïque*, cristaux (OH_2), F. 180-181° ; la réduction par $S(NH_4)_2$ ou Sn + ClH donne l'*acide p-aminocinnamique* ; par l'amalgame de Na : l'*acide p-aminohydrocinnamique*, aiguilles F. 131°. (Les acides triazobenzoïques ont été préparés également à partir des acides aminobenzoïques.) Les acides triazocinnamiques et l'acide *p*-triazobenzoïque perdent les 2/3 de leur quantité d'azote par action de SO_4H_2 concentré, l'acide *m*-triazobenzoïque cède dans les mêmes conditions la moitié de l'azote ; le dérivé para est le moins stable dans la série cinnamique et le plus stable dans la série benzoïque. Le dibromure de l'acide cinnamique donne avec l'azide de Na en solution alcaline l'acide *α-triazo-β-hydroxy-β-phénylpropionique*, F. 121° ; en solution pyridinée on obtient un acide, aiguilles, F. 217° ne contenant pas le groupement N_3 (*dibromure*, prismes, F. 176°) et de l'*ω-bromostyrène* ; l'α.β-dibromo-β-phénylpropionate de méthyle et l'azide de Na conduisent à l'*α- ou au β-triazocinnamate de méthyle*.

M. GRANDPERRIN.

Action de l'acide phénylacétique sur les composés azoïques ; CRIPPA G. B. et CARACCI R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 129-136). — Par fusion du phénylazo-1-amino-2-naphtalène avec l'acide phénylacétique, il se forme la *β-naphtylamide de l'acide phénylacétique*, F. 159° dont la synthèse a été réalisée en chauffant la β-naphtylamine avec l'acide phénylacétique et une substance insoluble dans l'alcool qui n'a pu être isolée à l'état de pureté. En chauffant à 180° un mélange équimoléculaire de phénylazo-1-amino-4-naphtaline avec C_6H_5-CH_2CO_2H, il y a toute une série de transformations conduisant à la formation de bases induliniques.

M. MARQUIS.

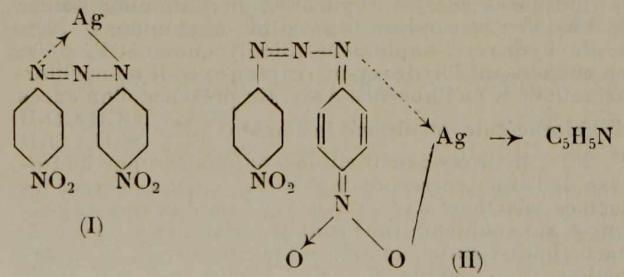
Recherches dans la chimie des diazoïques. Réponse à H. A. J. Schoutissen ; HODGSON H. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 306-307). — Polémique.

La bis-diazotation de l'o-diaminobenzène (réponse à H. H. Hodgson) ; SCHOUTISSEN H. A. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **50**, 308-310). — Polémique.

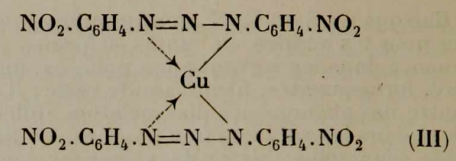
Sur les azoïques des mercapto-β-naphtols et de leurs éthers méthyliques ; JUSA F. et HONIGSFELD B. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 93-114). — On transforme les acides hydroxy-2-naphtalène-sulfonique-5, sulfonique-4 et sulfonique-1 en hydroxy-mercaptan en bloquant l'OH par $ClCO_2C_2H_5$, faisant le sulfochlorure, puis réduisant. Le carbéthoxy-2-mercapto-5-naphtalène F. 50°, donne avec le chlorure de picryle, un dérivé F. 178°, son disulfure F. 120°. Carbéthoxy-2-méthylthio-5-naphtalène F. 64° par action de $SO_4(CH_3)_2$. Si on prolonge le contact on arrive au méthoxy-2-méthylthio-5... F. 71°. L'hydrolyse, en milieu alcalin exempt d'O_2, du groupe carbéthoxy donne l'hydroxy-2-mercaptan-5 F. 82°. Par le chlorure de picryle : hydroxy-2-picrylthio-naphtalène F. 185-190° ; benzoyloxy-benzsylthio-naphtalène F. 240° ; acide hydroxy-2-naphtalène-thioglycolique-5 F. 100°, en condensant l'hydroxy-mercaptan avec le monochloracétate de K en l'absence d'air. En présence d'un excès de chloracétate, on obtient le diacide $C_{10}H_6{<}^{OCH_2CO_2H}_{SCH_2CO_2H}$ F. 201° ; hydroxy-2-méthylthio-5-naphtalène par hydrolyse de l'éther correspondant F. 55°,5. On a effectué les mêmes réactions avec l'hydroxy-2-naphtalène-sulfonique-4 sans obtenir de produits cristallisés. Avec le carbéthoxy-2-sulfo-1 on obtient le chlorure F. 117°, carbéthoxy-2-sulfanilide F. 129°, l'hydroxy-2-sulfanilide F. 183°. En réduisant le sulfochlorure, il y a cyclisation d'où le nathylènethio-1-carbonate F. 107°, d'où la potasse à à l'abri de l'O_2 donne l'hydroxy-2-mercaptan-1 F. 53°, disulfure F. 169°, benzoyloxy-benzoylthio F. 166°, bis-(benzoyloxy-naphtalène)-disulfure F. 191°,5, acide

hydroxy-2-naphtalène-thioglycolique F. 113°. On a préparé des azoïques insolubles par copulation avec des diazoïques simples, soit en substance, soit sur filtre directement. H. WAHL.

Quelques réactions et quelques sels du dinitro-4.4'-diazoaminobenzène ; Dwyer F. P. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 110-116). — Les deux formes, jaune et pourpre, de ce corps ont été décrites récemment (*Ibid.*, 1938, **57**, 351). — L'hydrolyse des 2 isomères par ClH concentré fournit de la *p*-nitralinine et du *p*-chloronitrobenzène mais les rendements en ce dernier corps sont beaucoup moins abondants dans le cas de la forme jaune parce que la proportion de résine est plus importante que dans l'hydrolyse du dérivé pourpre. Il n'a pas été possible d'obtenir un dérivé méthylé de la forme aci, par action de CH_3I sur le sel de Ag pourpre et tous les essais ont conduit à la formation du dérivé méthylé jaune de la forme triazène, déjà décrit. Sels de K et de Na : petites aiguilles violet noir à reflet vert intense, solubles C_2H_5OH, $(CH_3)_2CO$, très peu solubles H_2O et insolubles C_6H_6. Sel de Ba : aiguilles violet foncé à reflet vert, solubles C_2H_5OH et $(CH_3)_2CO$. Sel de pyridine : les 2 formes donnent de petites aiguilles jaunes (C_5H_5N) qui représentent le sel de la forme triazène normale ; le sel pourpre n'a pu être obtenu. Tous les essais de préparation du sel de NH_4 ont échoué. Sel de Ag [action de CH_3CO_2Ag en solution dans C_5H_5N sur une solution de dinitrodiazoaminobenzène dans $(CH_3)_2CO$] aiguilles jaune orangé (I) insolubles dans la plupart des solvants organiques sauf $(CH_3)_2CO$. Ce sel jaune, chauffé à 100° en présence de C_5H_5N, se transforme en la forme pourpre (II) insoluble dans C_6H_6 et $C_6H_5NO_2$ et qui est la combinaison d'une molécule de sel jaune et d'une molécule de C_5H_5N. Chauffés à 90-95° ou traités par C_2H_5OH ou $(CH_3)_2CO$, ces cristaux rouges perdent C_5H_5N et redonnent la forme jaune, précédemment décrite. Combinaison sel de Ag + NH_3 : aiguilles rouges microscopiques qui perdent facilement NH_3 et redonnent la forme jaune (I). Les formes jaunes sont donc les plus stables. Combinaison sel cuivreux + C_5H_5N (obtention dans C_5H_5N chaude) poudre violet foncé de formule $(C_{12}H_8O_4N_5)(C_5H_5N)Cu$ qui perd facilement C_5H_5N en donnant une substance orangé qui est le sel cuivreux de la forme triazène normale du dérivé diazoaminé ; elle est peu soluble dans C_2H_5OH et $(CH_3)_2CO$ mais très soluble dans C_5H_5N en donnant une solution violet pourpre. Combinaison sel cuivreux + NH_3 poudre violet foncé qui perd facilement NH_3 en donnant le sel cuivreux jaune orangé. Combinaison sel cuivreux + thiourée : petits prismes noirs à reflets verts [C_2H_5OH dilué + 10 0/0 $CS(NH_2)_2$] de formule $(C_{12}H_8O_4N_5)Cu$, 3 $CS(NH_2)_2$ insolubles dans l'eau froide mais décomposés par l'eau chaude, par C_2H_5OH et par $(CH_3)_2CO$ en perdant $CS(NH_2)_2$ et en donnant le sel cuivreux jaune orangé. Sel cuivrique (III)



aiguilles bleu indigo, soluble dans C_5H_5N en donnant une solution orange (différence avec sel cuivreux et sel de Ag). (III) représente probablement le sel du dérivé diazoaminé vrai. Il est stable en combinaison avec C_5H_5N et peut recristalliser de ce solvant sans modifi-



(III)

cations mais quand ce groupe stabilisant est éliminé, le sel cuivrique se transforme en le sel cuivreux. Sel mercurique : précipité orange insoluble C_2H_5OH et H_2O mais soluble dans C_5H_5N d'où l'on peut extraire la combinaison sel mercurique + $2C_5H_5N$, aiguilles rouge orangé qui perd lentement C_5H_5N à l'air et rapidement à 100°. Ce sel mercurique donne des solutions orangé avec C_5H_5N, et il est, comme le sel cuivrique, le sel du dérivé diazoaminé vrai.

L. SAUVE.

Décomposition de certains perbromures de diazoïques dérivés de l'azobenzène ; Hopf P. P. et Le Fèvre R. J. W. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1067-1068). — Dans la déc. des perbromures des diazoïques de l'amino-4- et du diamino-2.4-azobenzène, il peut se produire un remplacement de N_2Br_3 par Br, et une bromuration d'une autre partie de la molécule ; on a isolé du bromo-4-azobenzène, du dibromo-4.4'-azobenzène, dans le 1er cas, du dibromo-2.4-azobenzène et du tribromo-2.4.4'-azobenzène dans le second cas.

P. CARRÉ.

Sur la décomposition des diazocétones ; Grundmann Ch. (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 29). — Par chauffage avec CuO pulvérisé dans la benzine (Eb. : 70-80°) les diazocétones se décomposent suivant la réaction :

$$2\,RCOCHN_2 \rightarrow RCOCH{=}CHCOR + 2N_2.$$

Cette coupure catalytique transforme l'ω-diazocétone en trans α.β-dibenzoyl-éthylène, caractérisé par son dibromure. La diazocétone de l'acide phénylacétique fournit l'α.β-*diphénacétyl-éthylène* $C_{18}H_{16}O_2$ F. 105°. La diazocétone fournit à T ordinaire l'α.β-diacétyléthylène très instable. Cette méthode paraît générale, on peut en effet obtenir le α.β-*distéaroyléthylène* $C_{38}H_{72}O_2$ F. 104° à partir de la diazo-1-nonadécanone-2. La décomposition thermique de l'ω-diazoacétophénone lors de son chauffage dans l'éther isoamylique fournit non pas le diacyléthylène mais le cis-1.2.3-tribenzoylcyclopropane F. 217° que Schröter (*B.*, 1909, **42**, 2336) avait déjà obtenu sans l'identifier, mais aucun autre produit ne fut isolé. Ceci est à rapprocher du comportement des esters diazoacétiques et pourrait s'expliquer par formation intermédiaire de pyrazoline.

M. GARRY.

Etude de la p-sulfocyanophénylhydrazine. VI ; Horii Z. et Kinouchi T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 293-295). — L'acétylation de l'*o*-tolylphényléther ne donne pas le méthyl-2-acétyl-4'-diphényléther mais le méthyl-2-acétyl-4-diphényléther qui fournit une *p*-sulfocyanophénylhydrazone F. 167-168°, identique à celle obtenue à partir du même corps synthétisé par condensation du bromobenzène et de la méthyl-3-oxy-4-acétophénone. L'*o*-crésolate de K condensé avec la *p*-bromo-acétophénone donne le méthyl-2-acétyl-4'-diphényléther, *p*-sulfocyanophénylhydrazone F. 107-108°. Deux molécules de chlorure d'acétyle réagissent sur l'*o*-tolylphényléther en donnant le méthyl-2-diacétyl-4.4'-diphényléther identique à celui synthétisé en condensant la méthyl-3-oxy-4-acétophénone avec la *p*-bromo-acétophénone. *p*-sulfocyanophényl-hydrazone F. 187-188°. — **VII.** (*Ibid.*, 295-296). — Description de diverses parasulfocyanophénylhydrazones de 2.4-dinitro-diphényléthers substitués en différents points.

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Action des organomagnésiens mixtes sur les acylphénylhydrazones du benzaldéhyde. Méthode de préparation de β-alcoyl-α-acyl-phényl-

hydrazines; GRAMMATICAKIS P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1910-1912). — Les dérivés acylés de la phénylhydrazone du benzaldéhyde réagissent sur les organomagnésiens mixtes en donnant les deux réactions (1) et (2), avec prédominance de l'une ou de l'autre suivant la nature du magnésien et celle de l'acyle. 'Ont été préparés comme produits principaux : 1° par condensation de l'acétyl-phénylhydrazone : avec $C_2H_5.MgBr$, *β-(α'-phénylpropyl-α-acétyl-phénylhydrazine* :

$$C_6H_5.(C_2H_5)CH.NH.N(COCH_3)C_6H_5,$$

liquide visqueux, $Eb_{<1}$: 182-184°, *phénylurée*, F. 153° ; 2° par condensation de la benzoylphénylhydrazone avec $CH_3.MgI$, *β-(α'-phényléthyl)-α-benzoyl-phénylhydrazine*, $C_6H_5.(CH_3)CH.NH.N(COC_6H_5).C_6H_5$, liquide visqueux, $Eb_{<1}$; 195° ; avec $C_2H_5.MgBr$, *β-(α'-phénylpropyl)-α-benzoyl-phénylhydrazine* :

$$C_6H_5.(C_2H_5)CH.NH.N(COC_6H_5).C_6H_5,$$

liquide visqueux, $Eb_{<1}$: 198° ; 3° par condensation de la phénylcarbamylphénylhydrazone ; avec CH_3MgI, *β-(α'-phényléthyl)-α-phénylcarbamyl-phénylhydrazine*, $C_6H_5.(CH_3)CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5$, F. 144° ; avec C_2H_5MgBr, *β-(α'-phénylpropyl)-α-phénylcarbamyl-phénylhydrazine*, $C_6H_5.(C_2H_5)CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5$, F. 102° ; avec $C_6H_5.MgBr$, *β-benzhydryl-α-phénylcarbamyl-phénylhydrazine* :

$$(C_6H_5)_2CH.NH.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5,\ F.\ 214°.$$

(1) $C_6H_5.CH{=}N.N(CO.R')C_6H_5 + R.MgX \rightarrow C_6H_5.(R)CH.NH.N(COR').C_6H_5$

(2) $C_6H_5.CH{=}N.N(CO.R).C_6H_5 + R.MgX \rightarrow C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5 + R'.CO.R$

Y. MENAGER.

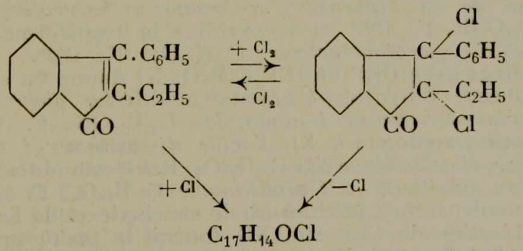
Dérivés du bis-arylméthane. (Dérivés du bis-(triéthyl-2.4.6-phényl-méthane); NAUTA W. TH. et MULDER D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 514-520). — Description de la préparation du bis-(triéthyl-2.4.6-phényl)-chlorométhane. Le produit de départ est le triéthyl-1.3.5-benzène. La bromuration de ce composé donne le triéthyl-2.4.6-bromobenzène qui traité par Mg et CO_2 solide fournit l'acide triéthyl-2.4.6-benzoïque. La condensation du chlorure de cet acide avec le triéthylbenzène donne la *di-(triéthyl-2.4.6-phényl)-cétone*, F. 79-80°. La réduction de cette cétone par l'amalgame de Na dans l'alcool donne le *bis-(triéthyl-2.4.6-phényl)-carbinol*, F. 27-28°. Ce dernier traité par ClH dans C_6H_6 est transformé en *bis-(triéthyl-2.4.6-phényl)-chlorométhane*, F. 36-37°. En traitant ce composé par l'acétate de Ag dans l'éther il se forme le *bis-(triéthyl-2.4.6-phényl-)-acétoxyméthane*, $Eb_{0.75}$: 167-168° et par HOK dans CH_3OH le *bis-(triéthyl-2.4.6-phényl)-méthoxyméthane*, Eb_1 : 169°. En condensant le triéthyl-1.3.5-benzène avec le trioxyméthylène dans CH_3CO_2H en présence de SO_4H_2, on obtient le *bis-triéthylphényl-méthane*, F. 71-72°.

(Anglais.) M. MARQUIS.

Formation de complexes des composés polynitrés avec les hydrocarbures et les bases, interaction et coloration dans les systèmes contenant du tétranitro-4.6.4'.6'-diphénate de méthyle et divers hydrocarbures; HAMMICK D. L. et SIXSMITH G. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 972-974). — Le tétranitro-4.6.4'.6'-diphénate de méthyle liquide réagit avec les hydrocarbures aromatiques, toujours avec production d'une coloration. Dans la plupart des cas on peut isoler des complexes formés de 2 mol. de nitroester pour 1 mol. d'hydrocarbure, avec : C_6H_6, F. 156°, *o*-, *m*- et *p*-xylène, F. 165°, 160° et 164° ; naphtalène, F. 167°,5 ; anthracène, F. 164° ; indène, F. 159°,2 ; nitrobenzène, F. 121° ; *m*-dinitrobenzène, F. 70° ; *s*-trinitrobenzène, F. 142°,5 ; α-nitronaphtalène, F. 135° ; *o.o'*-dinitrodiphényle, F. 115° ; et un complexe équimoléculaire avec l'acénaphtène, F. 163°. Le toluène, le mésitylène et le diphényle ne forment pas de complexe ; il n'a pas non plus été isolé de complexe, dans CH_4O, avec le *p.p'*-ditolyle, le diphénylméthane, le triphénylméthane, l'hexaméthylbenzène, et le *p.p'*-dinitrodiphényle. P. CARRÉ.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

Recherches sur les indones. Déshalogénation partielle de deux α-éthyl-chloro-β-phényl-chloro-hydrindones; DE FAZI R. et PIRRONE F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 166-171). — Par déshalogénation du Cl labile des deux α-éthyl-chloro-β-phényl-chloro-hydrindones F. 94°-96° et 115°-116° renfermant un atome de Cl stable et un atome de Cl labile à l'aide de Cu, de NO_3Ag, de IK ou de NH_3 à différentes températures, on obtient trois composés $C_{17}H_{14}OCl$ F. 105°-106°, 127°-128° et 145°-146° qui renferment un seul atome de Cl stable pour chaque molécule d'α-éthyl-β-phényl-indone. Les réactions de chloruration de l'α-éthyl-β-phényl-indone et de déchloruration partielle et totale des 2 α-éthyl-chloro-β-phényl-chloro-hydrindones peuvent être représentées par le schéma suivant :



M. MARQUIS.

Le benzoxy-6-hydrindol-1; MIYASAKA M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 119-121). — L'hydroxy-6-hydrindone-1 est préparée par la technique de Ingold et Pigott (*J. Chem. Soc.*, 1923, p. 1469). Ce corps est benzoylé par C_6H_5COCl en milieu pyridiné en benzoxy-6-hydrindone-1 $C_{16}H_{12}O_3$ F. 141° ; cette hydrindone est réduite catalytiquement en benzoxy-6-hydrindol-1 $C_{16}H_{14}O_3$ F. 111°. (Voir *Chimie Biologique*, p.).

(Anglais.) J. E. COURTOIS.

Quelques caractéristiques physico-chimiques des hydronaphtalènes I; DOLDI S. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**, 454-462). — Les produits purs suivants : tétrahydro-, hexahydro-, octahydro- et décahydronaphtalènes (isomère trans) ont été séparés des mélanges de divers composés obtenus par hydrogénation catalytique sous pression des naphtalines. La tension superficielle, le facteur d'association, le parachor, les viscosités dynamique et cinématique de ces composés ont été déterminés. Les propriétés de la *trans*-décaline sont assez différentes de celles des autres hydronaphtalènes. Les valeurs obtenues pour les parachors sont toujours inférieures d'une quantité constante aux valeurs calculées additivement. M. MARQUIS.

Sur deux β-acétyldécahydronaphtalènes isomères; CAUQUIL G. (*C. R.*, 1939, **209**, 441-443). — En faisant agir le chlore sur le mélange des cis- et trans-décalines, on a obtenu un mélange des deux β-monochlorodécalines *cis* (Eb_{13} : 110-112°) et *trans* (Eb_{18} : 120-122°). Le Mg fournit un organomagnésien qui réagit sur l'aldéhyde éthylique en donnant un *méthyldécahydronaphtylcarbinol* (Eb_{14} : 136-138°, $d_4^{16} = 0,9805$, $n_{5893}^{16} = 1,49334$). L'oxydation chromique en milieu acétique conduit aux deux β-acétyldécalines isomères : A, Eb_{22} : 142-143°, F. 27°, $n_{5893}^{27} = 1,4789$, $d_4^{27} = 0,9542$,

semicarbazone, F. 242°; *oxime*, F. 104°. B, Eb_{22} : 138°, $n_{5393}^{27} = 1{,}48348$, $d_4^{27} = 0{,}9710$, *semicarbazone*, F. 196°; *oxime* liquide. Y. MENAGER.

La chimie de quelques dérivés de la décaline. I; GANAPATI K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 407-415). — L'oxydation de la *trans* β-décalone par l'oxyde de sélénium donne la *dicéto-2.3-trans-décaline*, feuillets incolores brillants (alcool dilué) aiguilles (OH_2), F. 99-100°, *benzoate*, (forme énolique) aiguilles, F. 133°; *disemicarbazone*, F. 264-265°; *dioxime*, plaques rhomboédriques, F. 229° (déc.); *quinoxaline*, plaques rhomboédriques, F. 177-178°; la dicétone se condense avec le diamino-4.5-uracile, *trans décalolumazine-2'.3'*, aiguilles prismatiques, F. 315° et avec le diamino-4.5-thiouracile, *trans-décalo-thiolumazine-2'.3'*, aiguilles jaunes (CH_3CO_2H), F. 295°. La dicétone est oxydée par O_2H_2 en acide trans-cyclohexane diacétique-1.2 sa réduction par le sodium donne un mélange de dihydroxy-2.3-trans-décaline, F. 141° et de céto-2-hydroxy-3-trans décaline, et par l'amalgame d'aluminium un composé dihydroxy isomère F. 126°. Par ébullition avec OHNa elle donne l'*acide trans-hexahydro-hydrindénol-carboxylique*, F. 133-134°. Par bromuration, la *céto-2-bromo-3-trans-décaline*, F. 150°, dans laquelle l'atome de Br est inerte vis-à-vis des réactifs habituels. Discussion de la stéréochimie des dihydroxy-trans-décalines.
M. GRANDPERRIN.

L'action du dihydroxy-1.8-naphtalène sur la conductibllité électrique de l'acide borique; BÖESEKEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 3-7). — Détermination de la conductibilité électrique du dihydroxy-1.8-naphtalène dans une solution 0,5 *m* d'acide borique. Quoique les 2 groupements OH ne soient pas voisins, le diol provoque une augmentation très grande de la conductibilité de l'acide borique. Ce fait peut être expliqué en tenant compte de la distance entre les atomes de O dans le diol par rapport à la distance entre B et O dans un dérivé du bore coordinativement tétravalent. (Français.) M. MARQUIS.

Sur l'oxydation du dihydroxy-1.8-naphtalène et de son éther monométhylique par l'acide peracétique ; BÖESEKEN J. et SMITT L. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 125-131). — Le dihydroxy-1.8-naphtalène oxydé par l'acide peracétique est résinifié. Le méthoxy-8-naphtol-1 a été obtenu en traitant le dihydroxy-1.8-naphtalène par une solution éthérée de diazométhane, F. 47°. L'oxydation de ce composé par l'acide peracétique donne un mélange de méthoxy-8.α-naphtoquinone et du produit de déshydratation de l'acide méthoxy-3-carboxy-2-allocinnamique qui est probablement l'acide indénone-carbonique-2.
(Français.) M. MARQUIS.

Synthèses dans la série naphtalénique. I. Synthèses de l'acide aryl-1-hydroxy-4-naphtalène-carbonique-2, de l'aryl-1-hydroxy-4-naphtalène et de la benzo-3.4-hydroxy-2-fluorénone; BORSCHE W. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1936, **526**, 1). — L'action de $(CH_3CO)_2O$ et CH_3CO_2Na sur l'ester monoéthylique-*b* de l'acide diphénylitaconique I donne l'*ester éthylique de l'acide phényl-1-acétoxy-4-naphtalène-carbonique-2* II, F. 87° $C_{24}H_{18}O_4$ dont l'*acide* s'obtient indirectement $C_{19}H_{14}O_4$, F. 200-202°. L'ester II est saponifié en *acide phényl-1-hydroxy-4-naphtalène-carbonique-2* III $C_{17}H_{12}O_3$, F. 212-214°; *ester méthylique* IV $C_{18}H_{14}O_3$, F. 174°; *dérivé bromé* $C_{17}H_{11}O_3Br$, F. 230° (déc.). La constitution de III est fixée par le fait qu'il donne par décarboxylation le *phényl-1-hydroxy-4-naphtalène* $C_{16}H_{12}O$, F. 140° obtenu d'autre part. En condensant IV avec la formaldéhyde et CH_3COOH, on obtient la *lactone de l'acide phényl-1-hydroxyméthyl-3-hydroxy-4-naphtalène-carbonique-2* $C_{18}H_{12}O_3$, F. 266°, mais cette lactone n'a pu être réduite en tétraline (picropodophylline). Cependant la réduction de III par l'amalgame de Na conduit à la *lactone de l'acide phényl-1-hydroxy-4-Δ²-dialine-carbonique-2* $C_{17}H_{12}O_2$, F. 156° renfermant le cycle lactonique de la podophyllotoxine). L'action de Cl_3Al sur l'anhydride de l'acide diphénylitaconique I dans $C_6H_5NO_2$ fournit par fermeture d'un cycle en C_5 l'*acide phényl-indonyl-acétique* V, F. 166°, *dinitrophénylhydrazone*, 265°. La préparation de la *benzo-3.4-hydroxy-2-oxo-9-fluorénone* VI $C_{17}H_{10}O_2$, F. 258° peut donc s'effectuer par condensation de V avec $(CH_3CO)_2O + CH_3COONa$ par l'intermédiaire du *benzo-3.4-acétoxy-2-oxo-9-fluorène* $C_{19}H_{12}O_3$, F. 177°. Elle réussit aussi bien par action de SO_4H_2 sur III. Ce procédé de synthèse a été étendu. L'acide phényl-γ-(méthoxy-4-phényl)-γ-itaconique VII traité par SO_4H_2 fournit l'*acide phényl-méthoxyindonyl-acétique* VIII $C_{18}H_{14}O_4$, F. 147°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 250° (déc.). Tandis que la condensation de VII avec $(CH_3CO)_2O$ et CH_3COONa donne l'*acide phényl-1-hydroxy-4-méthoxy-naphtalène-carbonique* IX $C_{18}H_{14}O_4$, F. 190°. Par cyclisation de IX aussi bien que par condensation de $(CH_3CO)_2O$ sur VIII, on obtient le *benzo-3.4-hydroxy-2-méthoxy-oxo-9-fluorène* $C_{18}H_{12}O_3$, F. 258°, *dérivé acétoxy*, F. 209°. Un second exemple de synthèse est fourni par la benzopipérone obtenue par la condensation du nitrile pipéronylique avec C_6H_5MgBr, *dinitro-2.4-phénylhydrazone de benzopipérone*, F. 220°, *oxime*, F. 138°. En condensant la benzopipérone avec le diester éthylique de l'acide succinique on obtient le *monoester éthylique de l'acide phényl-γ-(méthylène-dioxy-3.4-phényl)-γ-itaconique* $C_{20}H_{18}O_6$, F. 148° que l'on n'a pu cycliser qu'en *acide méthylène-dioxy-phényl-1-hydroxy-4-naphtalène-carbonique-2* $C_{18}H_{12}O_5$, F. 254°. La meilleure préparation des acides diarylitaconiques est la condensation des dérivés de la benzophénone avec l'*ester de l'acide iodosuccinique* $C_{18}H_{13}O_4I$, Eb_{16} : 144° en présence de Zn. On obtient ainsi le *diphényl-γ.γ-paraconate d'éthyle* X $C_{19}H_{18}O_4$, F. 152° qui distille sans décomposition. On prépare de la même façon à partir de la benzopipérone l'*ester éthylique de l'acide phényl-γ-(méthylène-dioxy-3.4-phényl)-γ-paraconique* $C_{20}H_{18}O_6$, F. 161°. L'ester X est saponifié en ester *b*-monoéthylique de l'acide diphényl-γ.γ-hydroxy-γ-pyrotartrique, un excès d'alcali le transforme en acide diphénylitaconique, benzophénone et acide succinique, chauffé avec ClH concentré, X fournit l'*acide diphényl-γ.γ-isocrotonique* $C_{16}H_{14}O_2$, F. 115°. De même que I le composé X fournit avec SO_4H_2 un mélange de V et de phénylhydrindone-acétolactone, et l'action de PCl_3 sur X conduit à la benzooxyfluorénone VI. L'acide diphénylparaconique correspond à la diphényl-γ.γ-butyrolactone, celle-ci se transforme par distillation ou par chauffage avec Cl_3P en phényl-1-hydroxy-4-naphtalène obtenu de même à partir de l'acide diphényl-γ.γ-hydroxy-γ-butyrique. La dernière phase de cette synthèse est sans doute la cyclisation de l'*acide diphényl-vinyl-acétique* XI $O_{16}H_{14}O_2$, F. 114°. Cet acide est préparé par chauffage de la diphénylacétaldéhyde avec l'acide malonique et la pyridine, il donne le *dérivé bromé de la diphényl-γ.γ-bromo-α-butyrolactone* $C_{16}H_{13}O_2Br$, F. 132° et la pyridine le transforme en *diphényl-γ.γ-crotonelactone* $C_{16}H_{12}O_2$, F. 130°. Par chauffage avec Cl_3P ou $(CH_3CO)_2O$, XI donne en effet le phényl-1-hydroxy-4-naphtalène, *dérivé phényl-1-phénylazo-3-hydroxy-4-naphtalène* $C_{22}C_{16}ON_2$, F. 165°. Un acide analogue à XI, l'*acide di-(méthoxy-4-phényl)-γ.γ-vinylacétique* XII $C_{18}H_{18}O_4$, F. 94° est obtenu à côté du *diméthoxy-4.4'-diphénacyle* $C_{18}H_{18}O_4$, F. 108°, par condensation du chlorure de succinyle et de l'anisol. L'action de Cl_3P sur XII fournit le (*méthoxy-4-phényl*)-*1-hydroxy-4-méthoxy-6-naphtalène* $C_{18}H_{16}O_3$, F. 166°. Ces recherches seront étendues à l'*acide di-(diméthoxy-3.4 phényl)-γ.γ vinylacétique* $C_{20}H_{22}O_6$, F. 129° obtenu par condensation du vératrol et du chlorure de succinyle. M. GARRY.

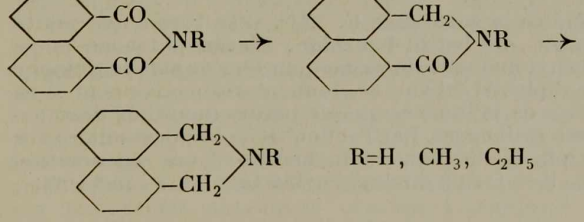
La décomposition anormale du dérivé bis-diazoïque de la dinaphtyl-1.1'-diamine-2.2'. V, L'oxydation de l'acide cis-[(naphto-1'.2').4.5-pyrazolyl-(3)]-o-cinnamique par l'anhydride chromique ; CORBELLINI A., CAPUCCI F. et TOMMASINI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 137-150). — Afin de déterminer la constitution de l'acide $C_{20}H_{12}O_2N_2$ qui dérive de l'acide *cis*-[(naphto-1'.2').4.5-pyrazolyl-(3)]-*o*-cinnamique par déshydrogénation, on a étudié le comportement des esters éthyliques de ces 2 acides avec ICH_3Mg, l'oxydation de leurs esters méthylique et éthylique par CrO_3 et la bromuration de l'ester méthylique de l'acide [(naphto-1'.2').4.5-pyrazolyl-(3)]-*o*-cinnamique. En traitant l'ester méthylique de l'acide [(naphto-1'.2').4.5-pyrazolyl-(3)]-*o*-cinnamique par CrO_3 dans CH_3CO_2H, il se forme une *quinone* $C_{21}H_{12}O_4N_2$ F. 335°-338° (décomposition). On obtient cette même quinone en oxydant l'ester méthylique de l'acide $C_{20}H_{12}O_2N_2$. Cette quinone donne un *dérivé phénazinique* F. 327° et en oxydant par MnO_4K son produit de réaction avec HONa, il se forme de l'acide diphtalylique. En oxydant les esters éthyliques des acides précédents par CrO_3, on obtient une *quinone* $C_{22}H_{14}O_4N_2$ F. 327° (décomposition) (*dérivé phénazinique* F. 281°). En traitant la quinone $C_{21}H_{12}O_4N_2$ en suspension dans CH_3CO_2H par Zn en poudre et en oxydant le produit de la réaction à l'air, on obtient l'*ester méthylique de l'acide* [(*naphto-3'.4'-quinone-1'.2'*)-*4.5-pyrazolyl-(3)*]-*o-cinnamique* F. 290°-292° (décomposition) (*dérivé phénazinique* F. 292°, *dérivé dihydro-diacétylé* F. 205°-206°). En traitant de la même façon, la cétone $C_{22}H_{14}O_4N_2$, on obtient l'*ester éthylique de l'acide* [(*naphto-3'.4'-quinone-1'.2'*).*4.5-pyrazolyl-(3)*]-*o-cinnamique* F. 312° (*dérivé phénazinique* F. 265°,5 ; *dérivé déhydrodiacétylé* F. 203°-205°,5).

M. MARQUIS.

Sur la vitesse de formation du chlorhydrate de β-naphtylamine ; MARKOWSKA D. (*C. R.*, 1939, **208**, 1727-1729). — La cinétique de la neutralisation de la β-naphtylamine solide par ClH a été étudiée : les expériences faites à diverses températures sous pression normale fournissent des isothermes rectilignes, avec un minimum vers 25° de la vitesse de neutralisation ; les expériences isochores faites à cette température montrent que la réaction est du second ordre par rapport à l'ammoniac.

Y. MENAGER.

Réduction électrolytique de la naphthalimide et de ses dérivés ; SAKURAI B. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 173-178). — Contrairement à E. Späth (*Univ. Wien Monatschr.*, 1928, **50**, 349), la réduction électrolytique de naphthalimide est très difficile, mais celle de ses dérivés méthylique et éthylique se passent plus facilement.



(Anglais.) K. YAMASAKI.

Recherches dans le groupe de l'anthraquinone II Phtaloylation ; CRIPPA G. B. et CARACCI R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 268-275). — Par condensation de l'anhydride phtalique avec l'amino-1-méthyl-2-anthraquinone il se forme la (*méthyl-2-anthraquinolyl-1*)-*phtalamide* F. 221°-222°. Par ébullition avec $(CH_3CO)_2O$, ce composé se décompose avec formation de *phtalimido-1-méthyl-2-anthraquinone* F. 261° et d'acétylamino-1-méthyl-2-anthraquinone. On peut obtenir directement ces composés lorsque la condensation de l'anhydride phtalique avec l'amino-1-méthyl-2-anthraquinone a lieu en présence de $(CH_3CO)_2O$. Par l'action de l'anhydride phtalique sur l'amino-1-phényl-2-azométhine-(C)-anthraquinone, il se forme la *phtalimido-1-phényl-2-azométhine (C)-anthraquinone* F. 315° et de la *phtalimido-1-anthraquinone-aldéhyde-2* F. 338°.

M. MARQUIS.

Contribution à l'étude des réactions de substitution du benzanthracène-1.2 ; DANSI A. et FERRI C. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 195-198). — Étude de la réaction entre le monochloracétate d'éthyle et le benzanthracène-1.2. Il se forme d'abord l'*ester éthylique de l'acide benzanthracyl-1.2-acétique-10* F. 85° qui saponifié donne l'*acide* correspondant F. 273°. *Méso-trichloroacétylbenzanthracène-1.2* (action de l'hypochlorite de Na à 6 0/0 sur le méso-acétylbenzanthracène-1.2) F. 156°.

M. MARQUIS.

L'hydrogénation de l'anthracène et l'étude de quelques-uns des produits obtenus ; WATERMAN H. I., LEENDERTSE J. J. et CRANENDONK A. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 83-92). — Étude quantitative de l'hydrogénation de l'anthracène pur avec H_2 sous pression élevée et en présence de Ni-Kieselguhr comme catalyseur. Il se forme d'abord de l'octahydroanthracène avec un rendement assez élevé. En hydrogénant l'octahydroanthracène dans les mêmes conditions avec un catalyseur n'ayant pas encore servi, on obtient un mélange de produits saturés qui est en partie solide et en partie liquide à la température ordinaire. Comme il ne se produit pas de destruction pendant l'hydrogénation et que la quantité de H_2 consommée est de 14 atomes de H par molécule d'anthracène, les produits obtenus ont la composition $C_{14}H_{24}$. C'est probablement un mélange de perhydranthracènes. De ce mélange, on a pu isoler un isomère solide à l'état pur F. 88-89°. En chauffant les produits liquides à 270°, on a obtenu la formation d'isomère solide. Il est donc possible de transformer les isomères les uns dans les autres. Dans ces isomérisations la réfractivité et la densité des produits changent d'une façon assez notable, mais la réfraction spécifique est la même pour tous les isomères. A partir de la réfraction spécifique, on a calculé un nombre de cycles égal à 2,9 pour tous les produits saturés. (Anglais.)

M. MARQUIS.

Contribution à la synthèse des sels d'hydroxy-anthraquinones. Sur l'action des solutions aqueuses des sels inorganiques sur les hydroxy-anthraquinones. II ; FLUMIANI G. et BAJIC V. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 368-372). — On peut préparer directement les sels de cuivre des hydroxy-anthraquinones ayant au moins un OH en α en chauffant une suspension aqueuse d'hydroxy-antraquinone avec un sel de cuivre et un peu d'H_2SO_4. Ces sels sont des produits colorés amorphes, solubles dans la pyridine. Ont été ainsi préparés les sels de 1.2-1.5-1.2.6-1.2.7- et 1.2.5.8-hydroxy-anthraquinones.

H. WAHL.

Préparation d'émodine à partir de la chrysarobine ; GARDNER J. H. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 143-144). — L'acide chrysophanique est préparé à partir de la chrysarobine par réduction et déméthylation acétique en triacétate de l'anthranol de l'acide chrysophanique, cet acide en est retiré par oxydation et saponification. Dans cette préparation du dérivé acétylé on obtient en outre le tétraacétate de l'émodine-anthranol ; ce corps oxydé et saponifié donne l'émodine.

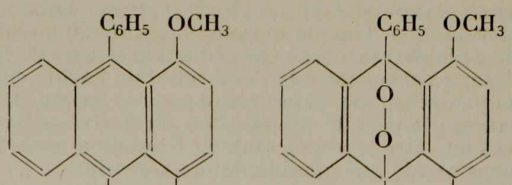
J. E. COURTOIS.

Sur les benzanthrones, synthèse d'alcoyl-3'-mésobenzanthrones ; BADDAR F. G. et WARREN F. L. (*J. Chem, Soc.*, 1939, p. 944-948). — L'*acide* β-*p-éthylbenzoylpropionique*, F. 107-108°, obtenu par condensation

de l'éthylbenzène avec l'anhydride succinique, est réduit par Zn amalgamé + ClH en *acide γ-p-éthylphénylbutyrique*, F. 74°, dont l'*ester éthylique*, Eb_8 : 146-147°, est condensé avec l'oxalate d'éthyle en *acide éthyl-7-dihydro-3.4-naphtoïque-1*, F. 120°, déshydrogéné par S en *acide éthyl-7-naphtoïque-1*, F. 126°, oxydé par le ferricyanure en *acide naphtalène-dicarboniquo-1.7*, F. vers 280°, *ester méthylique*, F. 86°; dans l'hydrolyse du produit de condensation avec l'ester oxalique par SO_4H_2 on obtient accessoirement de l'*acide éthyl-7-dihydro-3.4-naphtalène-dicarbonique-1.2*, F. 165°. On a préparé de manière analoque, les *acides méthyl-7-dihydro-3.4-naphtoïque-1*, F. 153-154°, *méthyl-7-naphtoïque-1*, F. 147°, et *méthyl-7-dihydro-3.4-naphtalène-dicarbonique-1.2*, F. 192°. La *phényl-méthyl-7-naphtyl-1-cétone*, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 256-257°, et la *phényl-éthyl-7-naphtyl-1-cétone*, *dinitro-2.4-phénylhydrazone* α, F. 223-224°, β, F. 200-210°, ne peuvent être transformées en alcoyl-3'-mésobenzanthrones par fusion avec Cl_3Al; *dinitro-2.4-phénylhydrazone de la phényl-α-naphtylcétone*, α, F. 246-247°, β, F. 243-244°. L'*iodo-1-méthyl-2-naphtalène*, Eb_3 : 155°, est condensé avec l'*o*-iodobenzoate de méthyle, par Cu, en *acide o-méthyl-2'-napthyl-1'-benzoïque*, F. 188-189°, dont le chlorure d'acide est cyclisé par Cl_3Al en *méthyl-3'-benzanthrone*, F. 115°, identique au produit obtenu par condensation de l'anthrone avec l'aldéhyde crotonique; les aldéhydes α.β non saturées, ainsi que les cétones, se condensent avec l'anthrone selon le mécanisme de Meerwein; la condensation de la benzylidène-acétone avec l'anthrone fournit la *méthyl-β-phényl-β-anthronyléthylcétone*, F. 116-117°, laquelle chauffée dans l'acide acétique + SO_4H_2 à 80 0/0 + As_2O_3, donne la *phényl-3-méthyl-1'-mézobenzanthrone*, F. 176°. P. CARRÉ.

Sur les benzanthrones, synthèse des alcoyl-2'- et aryl-2'-mésobenzanthrones, migration de 3' en 2'; Baddar F. G. et Warren F. L. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 948-949). — L'*éther α.γ-diéthylique du β-méthylglycérol*, Eb. : 175°, est condensé avec l'anthrone en *méthyl-2'-mésobenzanthrone* F. 165-166°; on obtient de manière analogue l'*éthyl-2'-mésobenzanthrone*, F. 117°, et la *phényl-2'-mésobenzanthrone*, F. 200°. La méthyl-3'-mésobenzanthrone, chauffée avec Cl_3Al, est transformée en méthyl-2'-mésobenzanthrone. P. CARRÉ.

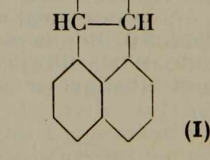
L'union labile de l'oxygène au carbone : un peroxyde spontanément dissociable à froid; Dufraisse C., Velluz L. et Mme Velluz (*C. R.* 1939, **208**, 1822-1824). — Le *diméthoxy-1.4-diphényl-9.10-anthracène* (*I*), jaune, fixe O_2 lorsqu'on l'irradie en solution au contact de l'air en donnant un photoxyde (II), incolore. Mais, contrairement aux autres peroxydes anthracéniques, ce peroxyde est instable et se décompose bientôt, à la température ordinaire et même à l'obscurité, en régénérant (I). Le phénomène, mis en évidence par la recoloration du produit, a été controlé par l'émission d'oxygène libre. La dissociation, accélérée par chauffage modéré, fournit 98 0/0 de l'oxygène absorbé.



Y. MENAGER.

Halogénation. XX. Halogénation du fluorène; Varma P. S. et Rao V. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 72-76). — Les auteurs ont préparé plusieurs dérivés halogénés du fluorène et déterminé dans leurs molécules la position des atomes d'halogène. Chloro-2-bromo-7-fluorène (action directe du chlore sur le fluorène en solution benzénique à 80-90° et en présence d'iode), cristaux transparents incolores, monocliniques, F. 157°; on l'obtient aussi à partir du chloro-2-amino-7-fluorène par diazotation et décomposition du diazo par Br_2Cu_2. Bromo-2-chloro-7-fluorène (action du chlore sec sur le bromo-2-fluorène en solution dans $CHCl_3$ ou à partir du bromo-2-amino-7-fluorène), aiguilles transparentes, F. 156-157°. Chloro-2-iodo-7-fluorène (action de NO_3H concentré et de SO_4H_2 fumant sur un mélange de chloro-2-fluorène et d'iode en présence d'acide acétique, ou à partir du chloro-2-amino-7-fluorène par action de IK sur le diazo) cristaux jaune pâle, F. 121-122°. Iodo-2-chloro-7-fluorène (à partir de l'iodo-2-nitro-7-fluorène par réduction, diazotation et action de Cl_2Cu_2), aiguilles jaune pâle, F. 122°. Bromo-2-iodo-7 fluorène (même préparation que pour le dérivé chloré en 2 à partir du bromo-2-fluorène ou à partir du bromo-2-amino-7-fluorène), aiguilles jaunâtres, F. 162°. Iodo-2-bromo-7-fluorène (à partir de l'iodo-2-amino-7-fluorène diazoté et traité par Br_2Cu_2), aiguilles, F. 160°,5. Dibromo-2.7-iodo-6-(?)-fluorène (action de l'iode à chaud en présence d'acide acétique sur le dibromo-2.7-fluorène), granules jaunâtres, F. 146°,5. Dichloro-2.7-bromo-6-(?)-fluorène (action du brome sur le dichloro-2.7-fluorène en solution dans $CHCl_3$ et en présence de fer), aiguilles, F. 143°. Diiodo-2.7-fluorène (à partir du diamino-2.7-fluorène ou du iodo-2-amino-7-fluorène par diazotation et action de IK, ou à partir du fluorène par action de l'iode à chaud en présence d'acide acétique), aiguilles brun pâle, F. 155°,5. (Anglais.) Y. MENAGER.

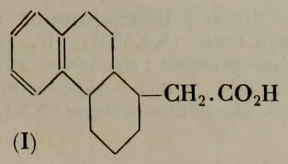
Réactions avec la lumière solaire III; Oliveri-Mandala E., Giacalone A. et Deleo E. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 104-110). — Etude de la substance $C_{26}H_{20}O_2$ F. 234° obtenue par l'action de la lumière solaire sur une solution C_6H_6 renfermant des quantités équimoléculaires d'acénaphtène et de benzile. Cette substance traitée par $(CH_3CO)_2O$ donne un *dérivé diacétylé*, F. 195-196°. Elle a donc la formule de structure **I**.



(I)

A côté de la substance F. 234°, il se forme une petite quantité de benzil-benzoïne. L'acénaphténone et le diphényl-méthane de même que l'acénaphtène-quinone et le diphényl-éthane ne donnent respectivement sous l'action de la lumière que de petites quantités de substances résineuses. Par l'action de la lumière solaire sur le triphényl-méthane et la benzophénone en solution C_6H_6, il se forme du triphénylcarbinol. M. MARQUIS.

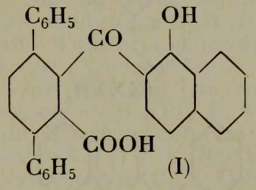
Synthèses dans la série du phénanthrène; Grewe R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1314-1317). — La β-phénétylcyclohexanone-2 est condensée avec le bromacétate d'éthyle par Zn en *oxy-1.β-phénéthyl-2-cyclohexylacétate d'éthyle*, $Eb_{0,2}$ = 165°, lequel, chauffé avec PO_4H_3 sirupeux, conduit à l'*acide asym. octahydrophénanthrylacétique* (I), F. 140°, *ester éthylique* $Eb_{0,2}$ = 157°; (I) chauffé avec Pd à 280° donne le *méthyl-1-phénanthrène*, F. 120°, *picrate*, F. 135-136°. (I) s'obtient aussi par action de PO_4H_3 sur la *lactone de l'acide oxy-2-β-*



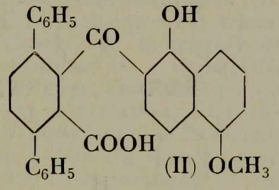
(I)

phénéthyl-2-cyclohexylacétique, F. 68°, $Eb_{0,3} = 190°$, qui résulte de la condensation du bromure de phénétyle-Mg avec l'oxo-2-cyclohexylacétate d'éthyle. Le β-phénétyl-cyclohexène est oxydé par l'acide perbenzoïque en un *oxyde*, $Eb_{12} = 152°$, qui a été transformé par ClH concentré chaud en *β-phénétyl-2-cyclohexanone*, $Eb_{12} = 174°$, *semicarbazone*, F. 180°. P. CARRÉ.

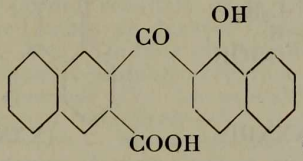
Hydrocarbures aromatiques polycycliques; WEIZMANN C. et BERGMANN E. (*Scripta Acad. Hierosolymitana*, 1938). I. SYNTHÈSES : 1° *Décomposition thermique des o-méthylbenzophénones*. Le mécanisme de cette réaction classique est confirmé par la formation secondaire d'anthracène dans l'hydrolyse de l'acétal de l'*o*-benzyl-benzaldéhyde. 2° *Condensation d'anhydrides phtaliques avec les composés aromatiques*. La méthode technique utilise Cl_3Al comme agent de condensation. Dans le cas des phénols, elle est améliorée par l'emploi de l'acide borique. Anhydride diphényl-1.5-phtalique + naphtol-1 : *acide diphényl-3.6-(hydroxy-1'-naphtoyl-2')-2-benzoïque* (I), F. 214°. Même anhydride + hydroxy-1-méthoxy-5 naphtol : *céto-acide* (II), F. 210°. Anhydride de l'acide naphtalène-dicarboxylique-2.3 + naphtol-1 : *céto-acide* (III), F. 256-257°. La méthode donne des



(I)

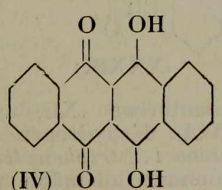


(II)

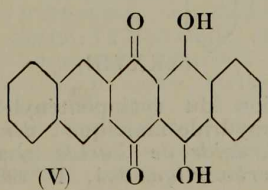


(III)

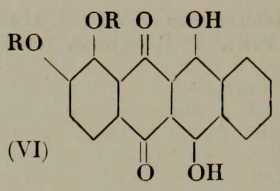
résultats particulièrement bons lorsque les anhydrides phtaliques sont condensés avec le dihydroxy-1.4-naphtalène. Avec l'anhydride phtalique, *dihydroxy-9.10-naphtacène-quinone-11.12* (IV) : avec l'anhydride phényl-3-phtalique, *dérivé phénylé-1*, F. 290° ; avec l'anhydride-diphényl-3.6-phtalique, *dérivé diphénylé-1.4*, F. 252°,5 ; avec l'anhydride tétrachloro-1.2.3.4-phtalique, *dérivé tétrachloré-1.2.3.4*, F. 237°. Avec l'anhydrique de l'acide naphtalène-dicarboxylique-2.3, *dihydroxy-13.14-pentacènequinone-11.12* (V), F. 360° ; avec l'anhydride hémipinique, *diméthoxy-1.2-dihydroxy-9-10-naphtacènequinone-11.12* (VI, R = CH_3), F. 265°, hydrolysable par IH à l'ébullition en (VI, R = H), F. 328°, matière colorante. Une autre modification du procédé aux anhydrides phtaliques consiste à employer les organomagnésiens. Anhydride phtalique + bromure de



(IV)

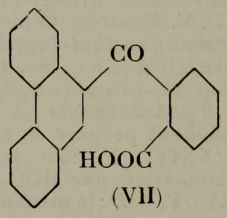


(V)

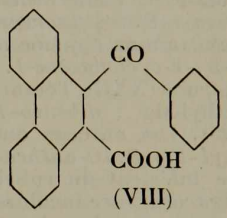


(VI)

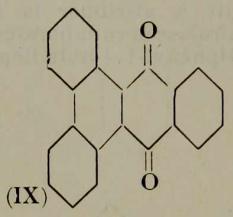
phénanthryl-9-Mg : *céto-acide* (VII), F. 174-175°. Anhydride de l'acide phénanthrène-dicarboxylique-9.10 + bromure de phényl-Mg : *céto-acide* (VIII), F. 218° ; la cyclisation de (VII) et de (VIII) conduit à la *dibenzo-1.2.3.4-anthraquinone* (IX), F. 174-175°. Anhydride phényl-3-phtalique + bromure de phényl-Mg, deux *acides* isomères (X), F. 163°, et (XI) F. 172°, avec prépondérance du premier. Enfin la méthode a été appliquée



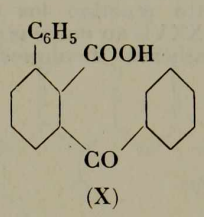
(VII)



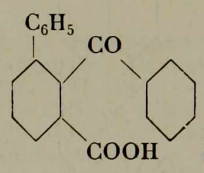
(VIII)



(IX)

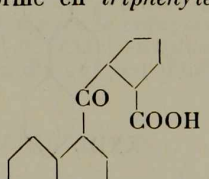


(X)

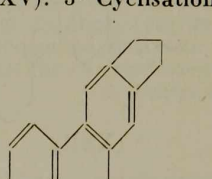


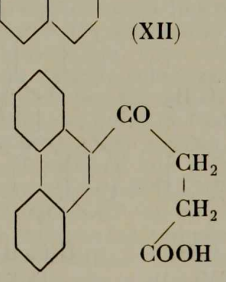
(XI)

avec succès aux anhydrides succiniques. Anhydride de l'acide cyclopentane-dicarboxylique-1.2 + bromure de naphtyl-1-Mg : *céto-acide* (XII), pouvant être tranformé en *cyclopenténo-2.3-phénanthrène* (XIII). Anhydride succinique + bromure de phénanthryl-9-Mg : *acide β-(phénanthroyl-9)-propionique* (XIV), pouvant être transformé en *triphénylène* (XV). 3° Cyclisation des

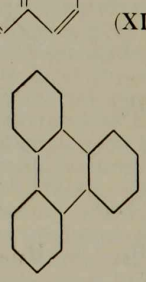


(XII)


(XIII)

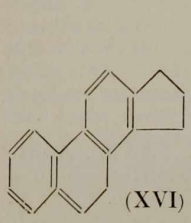


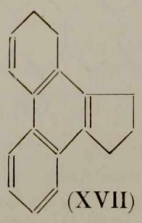
(XIV)

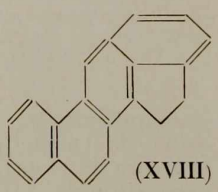

(XV)

acides β-aryl-propioniques, donnant par exemple le *γ-méthyl-cyclopenténo-1.2-phénanthrène* (XVI), le *cyclo-*

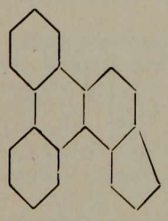
penténo-9.10-phénanthène (XVII), F. 154°, et le *méthylcholanthrène* (XVIII). 4° Réactions fondées sur l'iso-

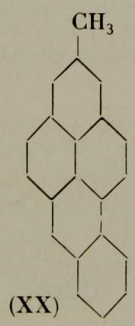

(XVI)


(XVII)

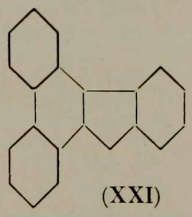

(XVIII)

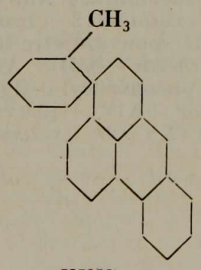
mérisation des allylbenzènes en hydrindènes et des buténylbenzènes en tétrahydronaphtalènes. Cyclopenténo-1.2-phénanthrène + bromure de phénanthryl-9-Mg : simultanément *cyclopenténotriphénylène* (XIX), F. 115-116°, *méthylbenzopyrène* (XX), F. 171-172° et *dibenzo-1.2.3.4-fluorène* (XXI), F. 158-160°. O-méthylcyclohexanone + même magnésien : *méthyl-1-(phénantryl-9')-2-cyclohexène-1.2*, qui cyclisé par Cl_4Sn, donne un *spirane* (XXII). Tétanthrénone-4 + bromure de β-phényl-éthyl-Mg : *dibenzo-1.2.5.6-phénanthrène* (XXIII), F. 128°. Les auteurs ont également préparé le *tétraphényl-1.4.9.10-anthracène* (XXIV), F. 205°, homologue inférieur du rubrène, isomérisé par HCO_2H en un *hydrocarbure* incolore (XXV). F. 332°; le mécanisme de cette réaction les conduit à attribuer la formule (XXVI) au *rubrène* de Dufraisse et collaborateurs. 5° Synthèses diéniques : Diphényl-1.4-butadiène +


(XIX)

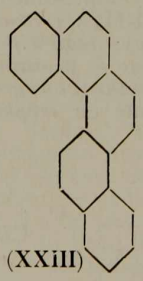


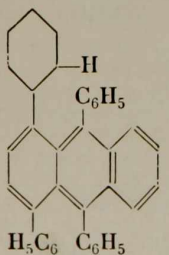
(XX)


(XXI)

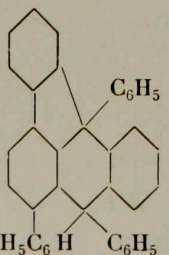


(XXII)

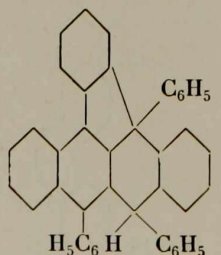

(XXIII)



(XXIV)

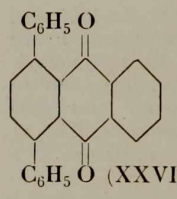


(XXV)

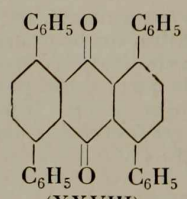


(XXVI)

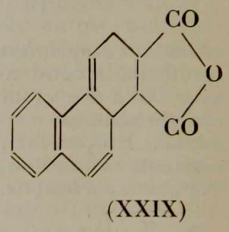
α-naphtoquinone : *diphényl-1.4-anthraquinone* (XXVII), F. 212°. Même diène + benzoquinone : *tétraphényl-1.4.5.8-anthraquinone* (XXVIII), F. 335°. Phényl-1-butadiène + benzoquinone : *diphényl-1.5 (ou 1.8)-anthraquinone*, F. 355°. Vinyl-1-naphtalène + anhydride maléique : *dérivé du phénanthrène* (XXIX). Condensa-



(XXVII)

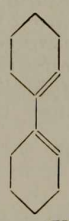


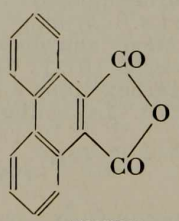
(XXVIII)



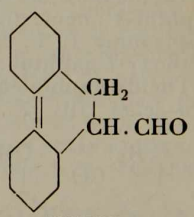
(XXIX)

tions du dicyclohexényle (XXX) : avec l'anhydride maléique *acide phénanthrène dicarboxylique-9.10* (XXXI), F, 195° ; avec l'acroléine *dérivé hydrogéné* (XXXII), avec l'acide cinnamique, *dérivé* (XXXIII), F. 221°; avec la benzoquinone et l'α-naphtoquinone, *composés* (XXXIV), (XXXV), (XXXVI) et (XXXVII) ; avec la phénylquinone, *dérivé* (XXXVIII), F. 207-208°; avec la diméthylindone, *dérivé du dibenzo-1.2.3.4-fluorène* (XXXIX). Conden-

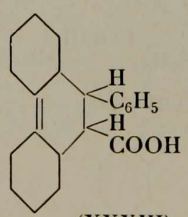

(XXX)



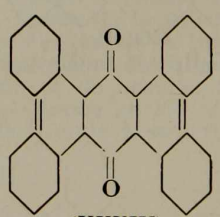
(XXXI)



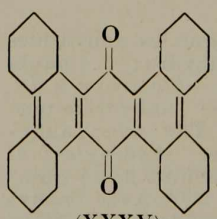
(XXXII)



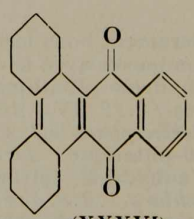
(XXXIII)



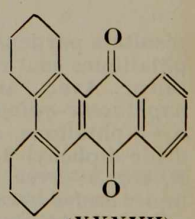
(XXXIV)



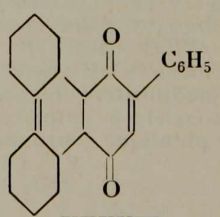
(XXXV)



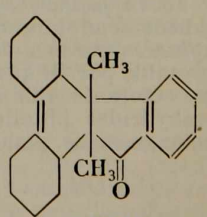
(XXXVI)



(XXXVII)



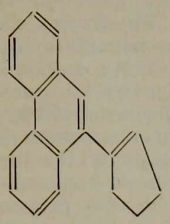
(XXXVIII)



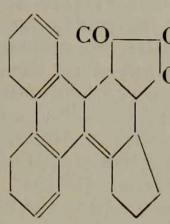
(XXXIX)

sation du cyclopenténYl-9-phénanthrène (XL) avec l'anhydride maléique : *dérivé* (XLI), déshydrogéné en *anhydride de l'acide cyclopenténo-1.2-triphénylène-dicarboxylique-3.4*, F. 296°, donnant lui-même par

décarboxylation le *carbure* (XIX). 6° Elimination de



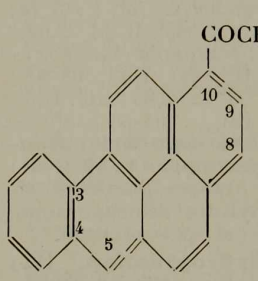
(XL)



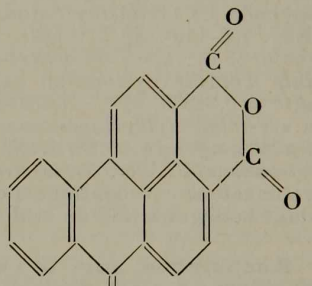
(XLI)

ClH des chlorodiaryléthylènes par HOK dans la quinoléine bouillante : cyclisation de l'*o*-chlorostilbène en *phénanthrène*, de l'*o*-chloro-α-méthylstilbène en *méthyl-9-phénanthrène*, etc... C'est un procédé élégant qui a le grand avantage de ne pas comporter de phase, toujours difficile, de déshydrogénation. II. Propriétés : Les auteurs décrivent une nouvelle méthode d'étude des noyaux naphtaléniques. III. Structure et synthèse des hydrocarbures aromatiques dérivant de la déshydrogénation des stéroïdes : La formation des hydrocarbures (XVI), (XVII et (XIX), celle du *chrysène*, du *picène* et des produits de déshydrogénation du *cholestérol* et de l'*ergostérol* sont rappelées et discutées. Y. MENAGER.

Sur quelques dérivés du benzopyrène-3.4 ; Windaus A. et Rajchle K. (*Ann. Chem.*, 1939, **537**, 157). — Dans le but d'éclaircir la constitution du benzopyrène-3.4 (Windaus et Rennhak H. (1937, **249**, 256), l'acétyl-10-benzopyrène-3.4 (I) est oxydé (hypochlorite de Na) en acide benzopyrène-3.4-carbonique-10 (II) *ester méthylique* $C_{22}H_{14}O_2$ F. 181°. Cet ester est transformé d'après la méthode de Curtius en *hydrazide de l'acide benzopyrène-3.4-carbonique-10* $C_{21}H_{14}ON_2$ F. 264° (III) que l'on condense avec l'acétone en un *composé* $C_{24}H_{18}ON_2$ F. 310°. Par acétylation, l'hydrazide (III) est transformée en *N-acétyl-amino-10-benzopyrène-3.4* (IV) F. 309° obtenu à côté du *diacétyl aminobenzopyrène* $C_{24}H_{17}O_2N$, F. 190°. Ce composé IV est identique au produit résultant de la transposition de Beckmann sur l'*oxime de l'acétyl-10-benzopyrène-3.4* $C_{22}H_{15}ON$, F. 254. Windaus et Rennhak avait déjà obtenu un N-acétyl-aminobenzopyrène de P. F. 217° isomère du composé (IV). La saponification de (IV) fournit l'*amino-10-benzopyrène-3.4* $C_{20}H_{13}N$ F. 211°, *picrate* F. 161° (déc.). Si on effectue l'oxydation de l'acétylbenzopyrène (I) avec Cr_2O_3 à 80°, on le transforme en *acétyl-10-benzopyrène-3.4-quinone-5.8* $C_{22}H_{12}O_3$ F. 260° (déc.) tandis qu'à l'ébullition, on obtient l'*anhydride de l'acide benzanthrone péridicarbonique* (V) $C_{19}H_8O_4$ F. 364°. L'oxydation du N-acétyl-amino-10-benzopyrène (IV) avec $Cr_2O_7Na_2$ fournit le *N-acétyl-amino-10-benzopyrène-3.4-quinone-5.8* $C_{22}H_{13}O_3N$, F. 290°. De même Cr_2O_3 oxyde l'acide benzopyrène-3.4-carbonique-10 (II) en *acide benzopyrène-3.4-quinone-5.8-carbonique-10* qui perd facilement CO_2 en donnant la *quinone* $C_{20}H_{10}O_2$, F. 244° et son ester méthylique est oxydé en *benzopyrène-3.4-quinone-5.8-carbonate de méthyle-10* $C_{22}H_{12}O_4$ F. 302° (déc.). En outre on a préparé des dérivés du benzopyrène substitués en C_{10}. La réduction de l'acétyl-benzopyrène (I) (amalgame de Zn + ClH) fournit l'*éthyl-10-benzopyrène-3.4* $C_{22}H_{16}$ F 112°, *picrate* F. 163°, à côté d'un *composé* $C_{44}H_{28}O$ qui est peut-être une pinacoline. Par condensation de (I) avec CH_3MgI on obtient l'*isopropényl-10-benzopyrène-3.4*, $C_{23}H_{16}$ F. 114°, *picrate* F. 164°. D'autre part on a obtenu des dérivés en C_5. Le chlorure de sulfuryle permet la chloruration du benzopyrène-3.4 en *chloro-5-benzopyrène-3.4* $C_{20}H_{11}Cl$, F. 210°, transformé par fusion à 250° puis à 340° avec $Cu(CN)_2$ en *benzopyrène-3.4-nitrile-5*, $C_{21}H_{11}N$, F. 236°. Ce même nitrile s'obtient facilement à partir de la *benzopyrène-aldéhyde-oxime-5* $C_{21}H_{13}ON$, F. 241° (déc.) par ébullition avec l'anhydride acétique. Enfin on a étudié l'action cancérigène de tous ces composés.



(I)



(V)

M. GARRY.

Le diphényl-9.11 bis-(biphényl)-10.12-naphtacène : son photoxyde ; Duveen D. et Willemart A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1587-1588). — La dimérisation à chaud, avec perte de ClH, de l'éther chlorhydrique du diphényl-(biphényl)-éthynylcarbinol a donné un nouveau carbure naphtacénique, le *diphényl-9.11 bis-(biphényl)-10.12-naphtacène* $C_{54}H_{36}$, petits cristaux microscopiques rouge orangé, F. 317°, peu soluble mais donnant des solutions fortement fluorescentes, thermochrome à l'état solide ; bandes d'absorption dans C_6H_6 à 5300, 4950 et 4650 Å. Par irradiation de sa solution, le produit absorbe O_2 en donnant un *photoxyde* incolore, $C_{54}H_{36}O_2$, dissocié à chaud en régénérant 70 0/0 de l'oxygène, ce qui semble prouver, par comparaison avec le comportement du photoxyde du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène, que les radicaux diphényle en dia ont peu d'influence sur ce rendement.

Y. MENAGER.

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Une étude sur la préparation et les constantes physiques d'un certain nombre d'alcanes et de cycloalcanes ; Wibaut J. P., Hoog H., Langedijk S. S., Overhoff J. et Smittenberg J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 331-377). — Les hydrocarbures suivants ont été préparés à un degré de pureté très élevé : *n-pentane*, *méthyl-2-butane*, *n-hexane*, *méthyl-2-pentane*, *méthyl-3-pentane*, *diméthyl-2.2-butane*, *diméthyl-2.3-butane*, *méthyl-2-hexane*, *diméthyl-2.2-pentane*, *diméthyl-2.3-pentane*, *diméthyl-2-4-pentane*, *diméthyl-3.3-pentane*, *triméthyl-2.2.3-butane*, *n-octane*, *méthyl-3-heptane*, *diméthyl-2.3-hexane*, *diméthyl-3.4-hexane*, *méthyl-3-éthyl-3-pentane*, *triméthyl-2.2.3-pentane*, *n-nonane*, *n-hexadécane*, *éthylcyclobutane*, *cyclopentane*, *méthylcyclopentane*, *cyclohexane*, *méthylcyclohexane*, *isopropylcyclohexane*. Les méthodes décrites permettent de préparer des quantités de composés purs de l'ordre de 1 kilo ou plus. Pour chacun de ces hydrocarbures ainsi que pour le *n*-heptane et le triméthyl-2.2.4-pentane, on a déterminé des valeurs précises pour le point d'ébullition, le point de fusion, les densités à 15° et 20° ou à 20° et 25°, les indices de réfraction et les réfractions moléculaires aux mêmes températures pour les longueurs d'onde 6563, 5876, 4861, 4341 Å. La tension superficielle à 20° et le parachor ont aussi été déterminés ainsi que les températures critiques de dissolution dans l'aniline. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *diméthyl-3.4-hexanol-3* (action du composé magnésien du bromo-2-butane sur la méthyléthylcétone) Eb_{16} : 67°,5-69° ; *méthyl-3-éthyl-3-pentane*,

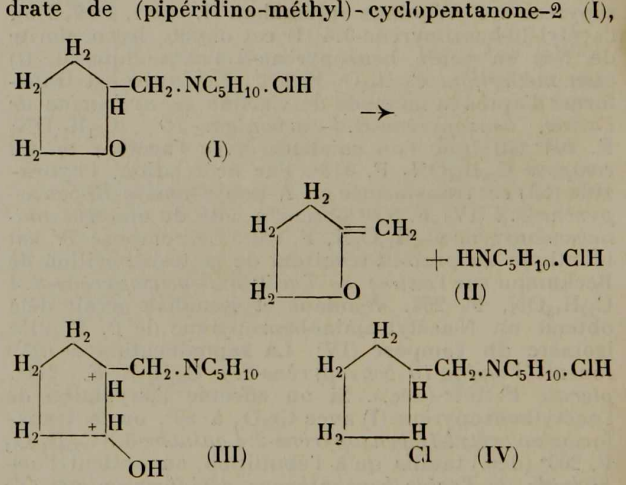
(action du zinc-diéthyle sur le méthyl-3-iodo-3-propane), Eb_{760} : 118°,4, $n_D^{20} = 1,4081$. (Anglais.) M. MARQUIS.

La chimie des composés cycliques substitués. I. Synthèse de l'α.α.γ-triméthylcyclopentanone ; QUDRAT-I-KHUDA M. et GHOSH S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 287-295). — Synthèse de l'α.α.γ-triméthylcyclopentanone à partir de l'acide α.α.γ-triméthyladipique; celui-ci est obtenu à partir de l'ester mésitonique condensé soit avec du bromacétate d'éthyle en présence de Mg, passage de la lactone au chloro-ester et réduction de ce dernier, soit avec du cyanacétate d'éthyle, réduction de l'ester insaturé et hydrolyse. *α.α.γ-triméthylbutyrolactone-γ-acétate d'éthyle*, Eb_7 : 148-150°, $d_4^{31,2} = 1,0471$, $n_D^{31,2} = 1,44355$, R. M. = 54,2 (calc. 54,11); *α.α.γ-triméthyl-γ-chloroadipate d'éthyle*, Eb_5 : 113-115°, $d_4^{31,5} = 1,0381$, $n_D^{31,5} = 1,43913$, R.M. = 70,6 (cal. 70,4) ; *α.α.γ-triméthyladipate d'éthyle*, Eb_{16} : 145-146°, $d_4^{32} = 0,99383$; $n_D^{32} = 1,44335$, R. M. = 65,3 ; *acide α.α.γ-triméthyladipique*, F. 80°. *α-Cyano-β.δ.δ-triméthyl-Δα-butène-α.δ-dicarboxylate d'éthyle*, Eb_4 : 162°, $d_4^{32.8} = 1,0431$; $n_D^{32.8} = 1,45715$, R. M. = 69,68 (calc. 69,4), *α-cyano-β.δ.δ-triméthylbutane-α.δ-dicarboxylate d'éthyle*; Eb_8 : 155-156°, $d_4^{32} = 1,0230$; $n_D^{32} = 1,44033$, R. M. = 69,4 (calc. 69,6) ; *α.α.γ-triméthyl-cyclopentanone-δ-carboxylate d'éthyle* (cyclisation par C_2H_5ONa), Eb_5 : 88-90° ; $d_4^{31,8} = 0,98559$, $n_D^{31,8} = 1,43882$, R. M. = 52,85 (calc. 52,5); *α.α.γ-triméthylcyclopentanone*, Eb_{45} : 65-66°, $d_4^{32.8} = 0,87660$, $n_D^{32,8} = 1,42426$, R. M. = 36,68 (calc. 36,9); *semicarbazone*, F. 173°, *dérivé benzylidénique*, F. 125-126° ; cette cétone est identique à celle obtenue par Wallach dans la dégradation de la diméthyl-dihydroisophorone. M. GRANDPERRIN.

Recherches sur la déshydrogénation, III ; SEN-GUPTA S. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 89-94). — Synthèse du cyclopenténo-6.7-tétrahydro-naphtalène et du diméthyl-2.2-cyclopenténo 6.7-tétrahydro-naphtalène et leurs déshydrogénation par Se. *Acide β-hydrindoyl-propionique-5* (hydrindène + anhydride succinique + Cl_3Al) cubes (CH_3CO_2H) F. 123-124°, par oxydation permanganique il donne de l'acide trimellitique. *Acide γ-hydrindylbutyrique-5* (précédent + amalgame de Zn), Eb_6 : 190-192°, aiguilles (éther de pétrole), F. 56° ; *cyclopenténo-6.7-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène* $C_{13}H_{14}O$ (précédent + SO_4H_2, Eb_6 : 167° ; son oxydation par MnO_4K donne l'acide benzène-tétracarboxylique-1.2.3.4 di-*anhydride* F. 284-285° ; sa réduction par l'amalgame de Zn donne le *cyclopenténo-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène*, Eb_6 : 125-126° ; ce dernier déshydrogéné par le Se (16 heures à 300-345°) fournit le *benzohydrindène-5.6*, feuillets (alcool), F. 94°, *picrate*, aiguilles jaunes, F. 120-121°. *Acide α.α-diméthyl-β-hydrindoylpropionique-5* (hydrindène + anhydride-α.α-diméthylsuccinique), prismes (alcool), F. 139-140°, *ester méthylique*, Eb_6 : 190-191° ; son oxydation par MnO_4K donne l'acide trimellitique. *Acide α.α-diméthyl-γ-hydrindylbutyrique-5* (par l'amalgame de Zn), aiguilles (éther de pétrole), F. 82-83° ; *cyclopenténo-6.7-céto-1-diméthyl-2.2-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène* Eb_{10} : 170° oxydé par MnO_4K il donne, comme son isomère l'acide benzène tétracarboxylique-1.2.3.4 ; réduit par Zn amalgamé il fournit le *cyclopenténo-6.7-diméthyl-2.2-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène*, prismes, F. 82°, la déshydrogénation de ce dernier par le Se donne le *cyclopenténo-6.7-méthyl-2-naphtalène*, feuillets (alcool), F. 104°, *picrate*, F. 107-108°. M. GRANDPERRIN.

Expériences en vue de la synthèse de lactones physiologiquement actives. I. Acides cyclopentyl- et cyclohexylsuccinniques. Dédoublement de l'acide d.l-cyclopentylsuccinique ; RANGANATHAN S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 107-113). — *α-cyclopentyléthane-α.α.β-tricarboxylate d'éthyle* (C_2H_5ONa + éthane α.α.β-tricarboxylate d'éthyle + bromure de cyclopentyle), Eb_5 : 166°, par hydrolyse acide puis décarboxylation il donne l'*acide α-cyclopentylsuccinique*, plaques (eau), F. 116-117° ; l'hydrolyse alcaline conduit à un mélange de l'acide tricarboxylique correspondant et du diester acide F. 112° ; *anhydride de l'acide α-cyclopentylsuccinique*, Eb_3 : 120-125° ; *semi-p-toluidide*, F. 174° ; *α-cyclopentylsuccinate d'éthyle*, $Eb_{2,4}$: 120-125°. *α-Aldéhydo-α-cyclopentylsuccinate d'éthyle* ($C_2H_5ONa + HCO_2C_2H_5$ + α-cyclopentylsuccinate d'éthyle) Eb_{3-5} : 150-154° ; *acide β-aldéhydo-β-cyclopentylpropionique* [par ébullition du précédent en présence de $(COOH)_2$], *semicarbazone*, prismes, F. 200°. *α-cyclohexyléthane-α.α-β-tricarboxylate d'éthyle*, Eb_2 : 160° ; *acide α-cyclohexylsuccinique*, plaques (OH_2), F. 145°, *anhydride*, Eb_4 : 150°, F. 42°, *semi-p-toluidide*, aiguilles, F. 187°. Le dédoublement de l'acide *d.l*-cyclopentylsuccinique a été effectué par l'intermédiaire du sel de brucine ; isomère *d*, $[\alpha]_D^{23} = +17°,8,1$ dans l'acétone, isomère *l*, $[\alpha]_D^{26} = -16°,94$ (en solution acétonique), F. 135°. M. GRANDPERRIN.

Sur les formes stéréoisomères du (pipéridino-méthyl)-cyclopentanol-(2) et du (diméthylamino-méthyl)-cyclopentanol-(2) ; MANNICH C. et SCHALLER P. (*Arch. d. Pharm.*, 1938, **276**, 575-582). — La cyclopentanone, chauffée au B.-M. avec un mélange de chlorhydrate de pipéridine et de formol à 40 0/0, donne la (pipéridino-méthyl)-cyclopentanone-2, Eb_{16} : 123-125°, chlorhydrate F. 145° (déc.), semicarbazone F. 195°, oxime F. 132-133°, phénylhydrazone F. 88-89°, chlorhydrate de la phénylhydrazone F. 161-162°. Le chlorhydrate de (pipéridino-méthyl)-cyclopentanone-2 (I),



chauffé sous vide vers 60°, se décompose : il distille de la méthylène-1-cyclopentanone-2 (II), semicarbazone F. 219-220°, il reste un résidu de chlorhydrate de pipéridine. Ce même chlorhydrate (I), réduit par NaHg en milieu acide, donne le (pipéridino-méthyl)-cyclopentanol-2 (III), Eb_{15} : 136-138°, chlorhydrate F. 206-211°. Le mélange des bases alcooliques stéréoisomères a été traité par du chlorure de *p*-nitro-benzoyle. Les esters *p*-nitrobenzoïques ont été séparés par cristallisations successives dans divers solvants. Forme α, F. 226-227° (déc.) ; Forme β, F. 187-188° (pipéridino-méthyl)-cyclopentanol-2, forme α. Eb_{11} : 130-132°, chlorhydrate F. 210-211° ; ester benzoïque du chlorhydrate, fortement anesthésique F. 182-183° ; forme β, Eb_{14} : 133-135°, chlorhy-

drate F. 204°, ester benzoïque du chlorhydrate, fortement anesthésique, plus soluble que le dérivé de la forme α, F. 135-137°. Le chlorhydrate de (pipéridino-méthyl)-cyclopentanol-2, forme α, chauffé à reflux avec Cl_2SO, donne le chlorhydrate de (pipéridino-méthyl)-2-chlorocyclopentane (IV), F. 186-187°. La même série de réactions, effectuées à partir du chlorhydrate de diméthylamine, du formol et de la cyclopentanone, a conduit aux corps suivants : (diméthylamino-méthyl)-cyclopentanone-2 (V), Eb_{15} : 88-90°, chlorhydrate F. 131-132°, semicarbazone F. 184-185° (déc.), chlorhydrate de la semicarbazone F. 170° (déc.), oxime F. 158-159°, chlorhydrate de l'oxime F. 164-165° (diméthylamino-méthyl)-cyclopentanol-2 (VI), Eb_{15} : 98-100°, chlorhydrate F. 138-141°, ester *p*-nitrobenzène, forme α, F. 220° (déc.), forme β, F. 178-179° ; (diméthylamino-méthyl)-cyclopentanol-2, forme α, Eb_{12} : 95-97°, chlorhydrate F. 144-145°, ester benzoïque du chlorhydrate, faiblement anesthésique, F. 199-200° ; forme β, Eb_{14} : 96-98°, chlorhydrate F. 134-136°, ester benzoïque du chlorhydrate, fortement anesthésique et plus soluble que le dérivé de la forme α, F. 177° ; (diméthyl-amino-méthyl)-2-chlorocyclopentane, Eb. : 180-183°, Eb_{14} : 80-82°, chlorhydrate F. 176-177°.

M. KERNY.

Hydrocarbures de la série du cyclopentane ; SUIDA H. et GEMASSNER A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1168-1173). — On a préparé, par déshydratation, au moyen de SO_4KH, des carbinols obtenus par action des organo-Mg sur les cyclopentanones correspondantes : l'*octadécylcyclopentène*, $C_{23}H_{44}$, F. 19°, Eb_3 = 173-174°, hydrogéné en *octadécylcyclopentane*, F. 23°, Eb_3 = 175-176° ; le *méthyl-1-octadécyl-3-cyclopentène*, F. 18°, Eb_2 = 179°, *méthyl-1-octadécyl-3-cyclopentane*, F. 21°,5, $Eb_{0,01}$ = 161-162° ; l'*octadécyl-1-cyclopentyl-2-cyclopentène*, F. — 5 à — 10°, $Eb_{0,001}$ = 196-197°, *octadécyl-1-cyclopentyl-2-cyclopentane*, F. — 18°, $Eb_{0,001}$ = 197° ; *octadécyl-1-dicyclopentyl-2.5-cyclopentène*, F. < 10°, $Eb_{0,001}$ = 225-227° ; et l'*octadécylcyclohexène*, F. 20°, Eb_3 = 179-180°, *octadécylcylohexane*, F. 23°,5, Eb_3 = 180°. P. CARRÉ.

Comportement des isomères cis et trans dans la déshydratation des méthyl-1-cyclopentanediols-1.2 et dans la déshalogénation des halohydrines correspondantes ; TIFFENEAU M. et VAISSIÈRE G. (*C. R.*, 1939, **209**, 449-453). — La déshalogénation argentique de l'iodhydrine du cyclopentanediol et la déshalogénation de ses chlorhydrines *cis* et *trans* par HONa à froid ou par l'eau alcoolisée à chaud ne s'accompagnent pas pour les dérivés trans de transposition avec raccourcissement du cycle. Quant à la déshalogénation magnésienne des chlorhydrines, elle se passe exactement comme celle des composés cyclohexaniques correspondants : le radical du magnésien se fixe d'abord sur le C cétonique, et c'est seulement après le chauffage qu'il se substitue au chlore par un mécanisme de transposition semipinacolique. La déshydratation des méthyl-1-cyclopentanediols par SO_4H_2 dilué chaud est différente suivant l'isomère auquel on s'adresse : le *cis* perd un seul H_2O entre les deux hydroxyles tandis que le *trans* perd $2H_2O$; il est curieux de constater que cette influence de la position respective des hydroxyles n'intervient pas dans la déshalogénation des chlorhydrines correspondantes.

Y. MENAGER.

Noyaux monocycliques sans contrainte. II. Synthèse de l'acide méthyl-3-cyclohexane-carboxy-1-acétique-1 et séparation de ses isomères ; QUDRAT-I-KHUDA M., MUKHERJI A. et BANERJI P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 462-470). — L'*acide méthyl-3-cyclohexane-carboxy-1-acétique-1* existe sous les 4 formes F. 88°, F. 99°, F. 168° et F. 157° respectivement ; la forme F. 99° donne un *anhydride* Eb_{10} : 152-153°, cubes F. 45° ; un *acide anilique*, lames hexagonales F. 170° ; un *anile*, F. 115° ; un *acide toluidinamique*, F. 172° transformable en *imide*, F. 98° ; un *acide naphtylamique*, F. 182°, β-*naphtylimide*, F. 118°. L'acide F. 88° plus soluble dans C_6H_6 que le précédent donne un *anhydride* Eb_{35} : 207°, *acide anilique*, F. 166°, anile, F. 100° ; *acide p-toluidinamique*, F. 172° ; *p-toluidinimide*, F. 78°. L'acide F. 168° fournit un *anhydride* Eb_9 : 159° ; *acide anilique*, F. 173°, anile, F. 136° ; *acide p-toluidinamique*, F. 182° ; *acide p-toluidimide*, F. 141°, *acide* β-*naphthylamique*, F. 191°, *imide* correspondante, F. 189°. Acide F. 157°, *anhydride*, Eb_{55} : 232°, F. 66° ; *acide anilique*, F. 171° ; *imide*, F. 176-177°.

M. GRANDPERRIN.

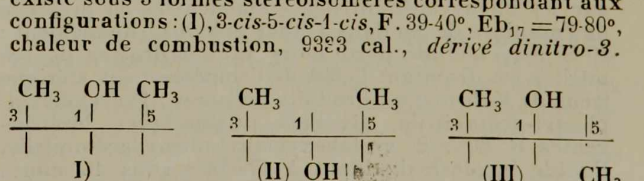
Noyaux monocycliques sans contrainte. III. Synthèse de l'acide méthyl-2-cyclohexane-succinique et séparation de ses isomères ; QUDRAT-I., KHUDA M., MALLICK A. A. et MUKHERJI A. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 489-494). — L'*acide méthyl-2-cyclohexane-carboxy-1-acétique-1* a pu être séparé en 4 isomères F. 162°, F. 155°, F. 153° et F. 142° respectivement. L'individualité de chacun de ces acides est prouvée par les propriétés de leurs acides aniliques et de leurs imides. Deux des acides peuvent se transformer en les deux autres, par passage à l'état d'anhydrides de même que les 4 acides *m*-méthyl-cyclohexane-succiniques, comme s'il y avait un relâchement du noyau du cyclohexane, dans certaines conditions.

M. GRANDPERRIN.

Spiro-composés. V. Formation et transformation des spirocomposés des méthyl-2 et méthyl-3-cyclohexanones ; CHATTERJEE N. N. et BARPUJARI G. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 639-645). — *Cyano-1-méthyl-3-cyclohexane-α-cyano-glutarate d'éthyle-1* ($C_{18}H_{26}O_4N_2$ (cyanhydrine de la méthyl-3-cyclohexanone + cyanacétate d'éthyle sodé + β-chloropropionate d'éthyle) Eb_5 : 216° ; *cyano-1-méthyl-2-cyclohexane-α-cyanoglutarate d'éthyle-1*, Eb_5 : 212°, F. 61° ; acide *carboxy-1-méthyl-3-cyclohexane-α-glutarique-1* (hydrolyse SO_4H_2 70 0/0) $C_{13}H_{20}O_6$; cristaux (éther) F. 185°. L'estérification de l'anhydride donne $C_{15}H_{22}O_5$, Eb_4 : 187°. Acide *carboxy-1-méthyl-2-cyclohexane-α-glutarique-1*, F. 170° déc. ; *anhydride ester* correspondant, Eb_4 : 185-190°. *Méthyl-3-cyclohexane-carboxylate d'éthyle-1-α-glutarate d'éthyle-1* $C_{19}H_{32}O_6$, Eb_5 : 184° ; *méthyl-2-cyclohexane-carboxylate d'éthyle-1-α-glutarate d'éthyle-1*, Eb_4 : 187°. *Méthyl-3-cyclohexane-spiro-cyclopentane-one-2'-dicarboxylate d'éthyle-3'.5'* (ester précédent + Na + C_6H_6) Eb_5 : 185-190° ; *méthyl-2-cyclohexane-spiro-cyclopentane-one-2'-dicarboxylate d'éthyle-3'.5'*, Eb_4 : 180-185° ; *acide méthyl-3-cyclohexane-spiro-cyclopentane-one-2'-carboxylique-5'*, F. 140-143° ; *acide méthyl-3-cyclohexane-spirocyclopentane-one-2'-carboxylique-5'* (sel de Na de l'acide carboxy-1-méthyl-3-cyclohexane-α-glutarique-1 + $(CH_3CO)_2O$), F. 140-143° ; *méthyl-3-cyclohexane-spirocyclopentane-one-2'-carboxylate d'éthyle-5'*, huile visqueuse, Eb_4 : 135-140° ; *semicarbazone*, F. 185° ; *méthyl-2-cyclohexane-spirocyclopentane-one-2'-carboxylate d'éthyl-5'*, Eb_6 : 142-148° ; *semicarbazone*, F. 202° ; *acide méthyl-3-cyclohexane-spirocyclopentane-carboxylique-5'* (céto acide + Zn amalgamé + ClH) F. 62-65° ; chauffé avec Se il donne du β-méthylnaphtalène.

M. GRANDPERRIN.

La configuration des cyclohexanols substitués-1.3 ; SKITA A. et FAUST W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1127-1138). — Le diméthyl-3.5-cyclohexanol existe sous 3 formes stéréoisomères correspondant aux configurations : (I), 3-*cis*-5-*cis*-1-*cis*, F. 39-40°, Eb_{17} = 79-80°, chaleur de combustion, 9323 cal., *dérivé dinitro-3.*



I) (II) (III)

5-*benzoylé*, F. 132-133°; (II), 3-*cis*-5-*cis*-1-*trans*, F. 16°, Eb_{17} = 83-84°, chaleur de combustion, 9220 cal., *dérivé dinitrobenzoylé*, F. 77-78°; (III), 3-*cis*-5-*trans*-1-*cis*, liquide, Eb_{17} = 84°, chaleur de combustion, 9147 cal., *dérivé dinitrobenzoylé*, F. 66-67°. L'hydrogénation sur Ni du *m*-xylénol sym. donne un mélange de *diméthyl-3.5-cyclohexanols*, Eb_{15} = 80-82°, dont l'isomère F. 39-40°, cristallise par refroidissement; l'oxydation de ce mélange fournit un mélange de deux cétones qui ont été séparées, par l'intermédiaire de leurs oximes, en *diméthyl-3-cis-5-trans-cyclohexanone*, Eb_{15} = 64°, *oxime*, liquide, *semicarbazone*, F. 193-194°, et *diméthyl-3-cis-5-cis-cyclohexanone*, Eb_{18} = 66,5° *oxime*, F. 74°, *semicarbazone*, F. 202-203°. La réduction de la diméthyl-*cis-trans*-cyclohexanone, par H sur Pt, ou par Na éther humide, donne le diméthyl-*cis*-3-*trans*-5-cyclohexanol-*cis*-1 (III); la réduction de la diméthyl-*cis-cis*-cyclohexanone, dans les mêmes conditions, donne (I).

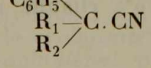
P. CARRÉ.

Préparation de cyclohexane pur; SEYER W. F., WRIGHT M. M. et BELL R. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 759-760). — Le cyclohexane obtenu par l'hydrogénation catalytique de C_6H_6 en présence de Ni a un point de congélation compris entre 3,5 et 4°,5 au lieu de 6°,4 pour le produit pur. Le point de congélation est abaissé par la présence de méthylcyclopentane qui provient d'une réaction de chaîne pendant l'hydrogénation. Une rectification soigneuse au moyen d'une colonne de Fenske en Cu, de 2,54 cm. de diamètre et de 4 mètres de hauteur, garnie intérieurement de chaînes, a permis l'obtention de cyclohexane pur, $d_4^{20} = 0,7784$; $n_D^{20} = 1,42635$; point de congélation 6°,47 ± 0°,02.

L. SAUVE.

L'inositol inactif et ses dérivés. Préparation et propriétés; HOGLAN F. A. et BARTOW E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 749-750). — Obtention suivant la méthode décrite antérieurement (*Ibid.*, 1938, **30**, 300-303). Le p_H optimum est compris entre 5,5 et 6,5 et le rendement décroît pour un $p_H > 6,5$. Hexacétate [action de $(CH_3CO)_2O$, en présence de Cl_2Zn], F. 212°, rendement presque quantitatif. Hexapropionate (préparation analogue), cristaux (C_2H_5OH), F. 100°. Hexabutyrate (action du chlorure de *n*-butyryle, en présence de Cl_2Zn), cristaux (C_2H_5OH), F. 81°. Hexaisobutyrate (préparation analogue), cristaux blancs, F. 181°. Hexavalérate (action du chlorure de valéryle + Cl_2Zn), cristaux blancs (C_2H_5OH), F 63° Hexaisovalérate, F. 147°. Les *n*-caproate, isocaproate et *n*-caprate n'ont pu être obtenus. Hexadinitro-3.5-benzoate (action du chlorure correspondant), cristaux (C_2H_5OH), F. 86°. Les dérivés de l'acide succinique, de l'acide phtalique et des acides chloracétiques n'ont pu être obtenus. L. SAUVE.

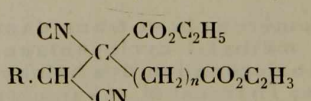
Recherches dans la série du cyclohexane. I. Synthèses de nitriles; VASILIU G. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, 1937, **19**, 75-83). — Afin de préciser l'inertie apportée par le cyclohexyl dans les nitriles secondaires et tertiaires du type :



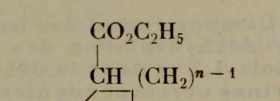
(R_1 : cyclohexyl, R_2 : H, radical alcoyle ou cyclohexyl), l'auteur en prépare quelques-uns par action du bromure de cyclohexyle sur le cyanure de benzyle ou sur les phényl-acétonitriles monoalcoylés en présence de l'amidure de Na dans l'éther anhydre. Rendement : 40-50 0/0. L'étude porte alors sur l'hydrolyse de ces nitriles, en discutant l'effet de l'empêchement stérique (sens de Kehrmann). Produits préparés : 1° cyclohexyl-phényl-acétonitrile, aiguilles prismatiques biréfringentes F. 60°; 2° cyclohexyl-éthyl-phényl-acétonitrile, liquide incolore distillant à 179-180° sous 15 mm.; 3° cyclohexyl-propyl-phényl-acétonitrile, liquide incolore distillant à 190-191° sous 18 mm.; 4° dicyclohexyl-phényl-acétonitrile (à partir du cyanure de benzyle ou de cyclohexyl-phényl-acétonitrile), aiguilles prismatiques F. 133° (de l'alcool). (Français.) G. CARPÉNI.

Sur la déshydrogénation catalytique du nickel. Nouvelles applications, essais de cinétique; PALFRAY L., SABETAY S. et HALASZ A. (*C. R.*, 1939, **208**, 1654-1656). — La déshydrogénation catalytique des alcools par Ni a été appliquée : au *tétrahydroionol* (Eb_{15} : 134°,5) déshydrogéné en *tétrahydroionone* (*semicarbazone*, F. 194°-195°); au *tétrahydrométhylionol*, déshydrogéné en *tétrahydrométhylionone* (Eb_{15} : 141-142°, $n_D^{19} = 1,4685$); au β-décalol, déshydrogéné en *β-décalone* (Eb_{15} : 114-115°, $d_4^{19} = 0,9843$, $n_D^{19} = 1,4841$, *semicarbazone* F. 197°); au pyrocatéchol ou *cyclohexanediol-1.2*, déshydrogéné en *cyclohexanolone-1.2* (F. 135°); au résorcinol ou *cyclohexanediol-1.3*, déshydrogéné en *cyclohexanone* (Éb. 156°, *semicarbazone* F. 168°); à la quinite ou *cyclohexanediol-1.4*, déshydrogénée difficilement en *cétone* (*semicarbazone* F. 310°); enfin au cholestérol qui donne régulièrement la cétone correspondante. Dans tous ces cas, on a déterminé les meilleures conditions de temps de chauffage, température, quantité de Ni, etc... Y. MENAGER.

Nouvelle voie de synthèse des composés hydroaromatiques polycycliques. Synthèse du benzo-2.3-bicyclo (0.3.3)-Δ_2-octène; CHATTERJEE N. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 211-216). — Une cyanhydrine d'aldéhyde, condensée avec le cyanacétate d'éthyle sodé, fournit le sel de sodium d'un dicyano-ester. Celui-ci, condensé avec un ester monohalogéné, conduit au produit (I). Le triester éthylique du produit d'hydrolyse, après condensation de Dieckmann (Na + C_6H_6) fournit II, qui, par hydrolyse et décarboxylation mène à un céto-acide, point de départ de la synthèse d'autres noyaux. *Phényl-1-dicyano-1.2-butane-dicar-*

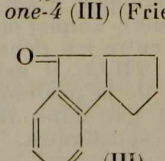


(I)

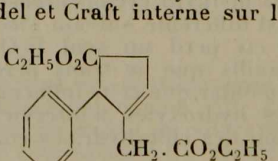


(II)

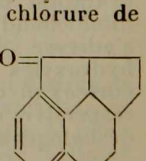
boxylate d'éthyle-2.4 [(I), R = C_6H_5, $n = 2$), cristaux (alcool), F. 81°, Eb_5 : 218-222°; *acide phényl-1-butane-tricarboxylique-1.2.4* : cristaux (ClH dilué), F. 185° (déc.); *ester triéthylique*, Eb_5 : 187-194°; *phényl-2-cyclopentanone-dicarboxylate d'éthyle-3.5*, huile jaune pâle, Eb_5 : 184-192°; *acide phényl-2-cyclopentanone-carboxylique-3*, cristaux (éther) F. 114-115°; *acide phényl-2-cyclopentane-carboxylique-1* (ClH + Zn amalgamé), Eb_{10} : 185-190°; *benzo-2.3-bicyclo-(0.3.3)-Δ_2-octène-one-4* (III) (Friedel et Craft interne sur le chlorure de



(III)



(IV)



(V)

l'acide précédent en solution CS_2), Eb_{10} : 127-132°; *semicarbazone*, F. 170°; *benzo-2.3-bicyclo-(0.3.3)-Δ_2-octène* (ClH + Zn amalgamé, Eb_9 : 118-124°; *phényl-2-cyclopentanone-carboxylate d'éthyle-3*, cristaux (alcool) F. 60°; *semicarbazone*, F. 173°; *phényl-2-carbéthoxy-3-cyclopentanol-acétate d'éthyle-1*, Eb_6 : 190-197°; *phényl-2-carbéthoxy-3-Δ_1-cyclopentényl-acétate d'é-*

thyle (IV) ($SOCl_2$ sur une solution éthéro pyridinée de l'ester précédent) liquide un peu jaune, Eb_5 : 184°; *phényl-2-carbéthoxy-3-cyclopentane-acétate d'éthyle* (hydrogénation sur O_2Pt), Eb_5 : 175-177°; *diacide libre*, cristaux (CH_3CO_2H dilué), F. 170-173°; *céto-8-hexahydropentanthrylène-cétone* (V) (chlorure de l'acide précédent + Cl_3Al dans CS_2) rendement très faible.

M. GRANDPERRIN.

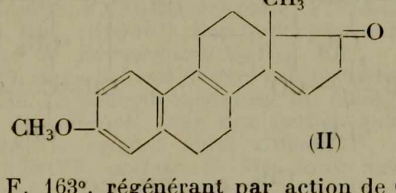
Sur les oxydations catalytiques par l'acide pervanadique, oxydation et scission des cétones cycliques saturées; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1194-1199). — Les cétones cycliques saturées sont oxydées par H_2O_2, en présence d'une petite quantité d'acide vanadique, avec ouverture du noyau. La cyclopentanone a donné de l'acide glutarique et de la semi-aldéhyde glutarique, $Eb_{15} = 140$-141°, *semicarbazone*, F. 159°. La cyclohexanone a donné de l'acide adipique, de la cyclohexanedione-1.4, et de la semi-aldéhyde adipique, $Eb_{20} = 151$-153°, *semicarbazone*, F. 159-160°. La menthone fournit de l'*acide β-méthyl-isobutyryl-n-valérique*, $Eb_{15} = 170$-175°, *semicarbazone*, F. 151°. La tétrahydrocarvone donne de l'*acide β-isopropyl-acétyl-n-valérique*, $Eb_{15} = 178$-182°, *semicarbazone*, F. 150°.

P. CARRÉ.

Synthèse de cétones tétracycliques; HABERLAND G. (*Ber. dtsch chem. Ges.*, 1939, **72**, 1215-1221). — Le chlorure de l'acide méthyl-2-(méthoxy-6-naphtyl)-4-butyrique est condensé avec CH_2N_2 dans la diazocétone correspondante, laquelle, avec BrH, donne la *bromocétone* $CH_3O.C_{10}H_6.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO.CH_2Br$, *dinitrophénylhydrazone*, F. 165-166°; la condensation de cette bromocétone avec le malonate d'éthyle sodé fournit l'*acide* (*méthoxy-6-naphtyl-1*)-*6-méthyl-4-oxo-3-hexanoïque* :

$CH_3O.C_{10}H_6.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO.CH_2.CH_2.CO_2H$,

F. 92-93°, *ester méthylique*, $Eb_{0,05} = 170$-175°; traité par SO_4H_2 concentré à 0°, cet acide est transformé en *lactone de l'acide β-(tétrahydro-1.2.3.4-oxy-2-méthyl-2-méthoxy-7-phénanthryl-1)-propionique* (I), F. 198°, *acide* libre



(I)

(II)

$C_{19}H_{22}O_4$, F. 163°, régénérant par action de ClH dilué une lactone F. 230°, qui s'obtient également avec l'acide résultant de la saponification de l'*ester méthylique* F. 137°, $Eb_{0,04} = 160$-170°, de l'acide précédent. Le chlorure d'acide de l'acide $C_{19}H_{22}O_4$ est cyclisé par Cl_4Sn à -20°, dans la *cétone* $C_{19}H_{18}O_2$ (II), F. 205-207°, et à chaud dans une *cétone* $C_{19}H_{16}O_2$, F. 170°; les oxycétones correspondantes paraissent avoir une activité physiologique semblable à celle de l'œstrone.

P. CARRÉ.

Sur les acides carboxyliques du cinéole; GANDINI A. (*Gazz Chim. Italiana*, 1939, **69**, 177-190). — Par l'action de INa sur le chloro-2-cinéole, il se forme l'iodo-2-cinéole qui traité par CNAg donne le nitrile de l'acide cinéole-carboxylique-2. Par ébullition de ce nitrile avec HOK dans CH_3OH, on obtient *l'acide cinéole-carboxylique-2* $Eb_{0,2} = 98$°-101°. *Amide de l'acide oxy-2-cinéole-carboxylique-2* (action de CNK sur le pernitrosocétocinéole) F. 208°-209°. Oxydé par MnO_4K, ce composé donne l'acide cinéolique et par PbO_2, le cétocinéole. La saponification de cette amide par la méthode de Bouveault-Gatterman a donné l'*acide oxy-2-cinéole carboxylique-2* F. 135°. La réduction par l'alcool et Na de l'amide de l'acide oxy-2-cinéole-carboxylique-2 a donné l'*amide de l'acide cinéole-carboxylique-2* F. 160-162°, l'amide de l'acide menthane-carboxylique-2 F. 183° et un mélange de produits acides huileux. *Amide de l'acide chloro-2-cinéolecarbonique-2* (décomposition par ClH anhydre du sel de K obtenu par l'action du CNK sur le pernitrosocinéole) F. 139°.

M. MARQUIS.

Sur l'addition de l'anhydride maléique aux hydrocarbures terpéniques; HULTZSCH K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1173-1187). — L'anhydride maléique peut former des composés d'addition avec les hydrocarbures terpéniques sans double liaison conjuguée; on isole, après traitement par HONa, des acides de composition $C_{14}H_{20}O_4$, qui régénèrent l'anhydride par l'action de l'anhydride acétique, et qui sont hydrogénés sur Pt en $C_{14}H_{22}O_4$. Les composés $C_{14}H_{20}O_4$ ont été préparés avec l'*α-pinène*, F. 169°, *anhydride*, huileux, produit d'hydrogénation F. 155°; le *limonène*, F. 147°, *anhydride*, F. 42°; le *terpinolène*, F. 182°, *anhydride*, F. 90°, *ester monométhylique*, F. 110°, produit d'hydrogénation. F. 157°; le *carène*, F. 183°, produit d'hydrogénation, F. 211°. On a aussi préparé les composés d'addition avec les terpènes à double liaison conjuguée : l'*α-terpinène*, l'acide se transforme très facilement en *anhydride*, F. 145°; l'*α-phellandrène*, F. 90-92°; l'*allo-ocimène*, *acide*, F. 170°, *anhydride*, F. 84°, produits d'hydrogénations de l'anhydride $C_{14}H_{18}O_3$. F. 118°, et de l'acide $C_{14}H_{20}O_4$, F. 189°, chauffé avec Cl_2Zn dans l'acide acétique ou avec SO_4H_2, dilué le produit d'addition avec l'allo-ocimène donne une *dilactone* $C_{14}H_{20}O_4$, F. 186°, et un *acide monolactonique*, $C_{14}H_{22}O_5$, F. 243°. On a aussi préparé les produits d'addition de l'anhydride maléique avec l'α-pyrone, F. 93°, et avec la β-pyrone, F. 163°.

P. CARRÉ.

L'addition de chlorure de nitrosyle au β-phellandrène et la présence des phellandrènes dans quelques huiles essentielles; TRUSTHAM F. WEST (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 122-125). — Le β-phellandrène donne un nitrosochlorure, poudre cristalline blanche ($CHCl_3$ et précipitation par CH_3OH), F. 107°, présentant une multirotation décroissante, $[\alpha]_D^{21} + 218°$ et $[\alpha]_D^{20} + 135°,7$ après 3 h. 1/2. Les solutions chloroformiques abandonnent, après repos prolongé, une huile rougeâtre de laquelle l'entraînement à la vapeur d'eau en présence de SO_4H_2 dilué permet d'isoler de l'aldehyde $\Delta_{1,5}$-dihydrocuminique; semicarbazone, cristaux (CH_3OH), F. 198-200°. Sous l'action des bases organiques, ce nitrosochlorure perd ClH et se transforme en l'oxime qui donne ensuite l'aldéhyde $\Delta_{1,5}$-dihydrocuminique. Dans les mêmes conditions, l'α-phellandrène ne donne pas de nitrosochlorure et la formation de ce dérivé peut montrer la présence de β-phellandrène dans un mélange des 2 isomères. Le *d*-β-phellandrène est le constituant principal de l'essence d'Archangelica officinalis anglaise et sa présence est confirmée dans l'essence de Gingembre d'Afrique. Par contre, l'essence de feuille de cannelle de Ceylan renferme du *d*-α-phellandrène mais pas d'isomère β.

L. SAUVE.

Recherches dans la série de la menthone, trans-Δ^4-menthénol-3; MALCOLM D. et READ J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1037-1040). — L'un des deux Δ^4-ménthénols-3 épimères formés dans la réduction de la *l*-Δ^4-menthénone-3 a été isolé et identifié comme étant l'isomère *trans*, F. 139-140°, $\alpha_D^{17} = -109°$ dans $CHCl_3$, *dinitro-3.5-benzoate*, F. 164-165°, hydrogéné en

d-isomenthol et *trans p*-menthane ; le *l-cis*-Δ^4-menthénol-3 a été isolé sous forme de dinitrobenzoate; *dinitrobenzoate du d.l-*Δ_4*-menthénol-3*, F. 135°. P. CARRÉ.

L'hydrogénation catalytique du d-sabinol; Short A. G. et Read J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1040-1045). — L'hydrogénation du *d*-sabinol, en présence de Pt Adams, fournit un mélange d'*alcools thujyliques*, par addition de H à la double liaison du groupe $>C=CH_2$; par hydrogénation en présence de Pd, il y a en même temps ouverture du noyau du cyclopropane, il se forme, à côté des alcools thujyliques, du *d-diméthyl-2.3-isopropyl-4-*Δ^2*-cyclopentènol*, Eb_{10} : 90-91°, *p-nitrobenzoate*, F. 46°,5, *dinitro-3.5-benzoate*, F. 82-83°; des hydrocarbures provenant de réactions de déshydratation, et d'autres produits ; ce penténol a été oxydé en *diméthyl-2.3-isopropyl-4-cyclopentanone*, Eb_{11} : 80°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 101°,5. L'hydrogénation de l'acétate de *d*-sabinyle donne principalement le penténol précédent. On a isolé, parmi les produits de réduction de la *l*-thujone, au moyen de Na + alcool, un 3e isomère stéréochimique de l'alcool thujylique, l'*alcool l-néothujylique*, $Eb_{13.5}$: 95°, F. 22-23°, $\alpha_D^{19} = -8°,25$ dans l'alcool ; cet alcool réagit avec le chlorure de *p*-nitrobenzoyle moins rapidement que l'alcool *l*-thujylique. P. CARRÉ.

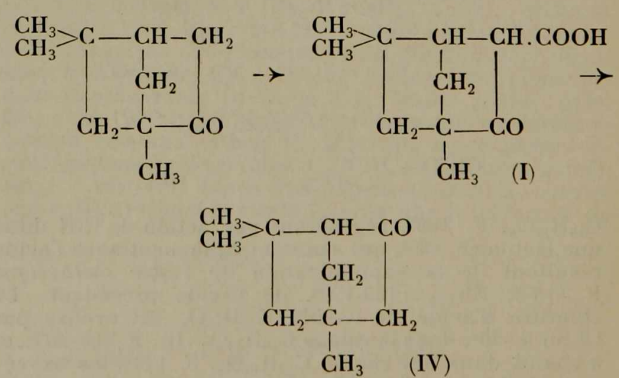
Les résines triterpéniques et les acides dérivés; Picard C. W., Sharples K. S. et Spring F. S. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1045-1048). — Il est montré que le produit obtenu par oxydation de l'acétate de β-amyrényle (*J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1345, est une cétone saturée, l'*acétate de* β*-amyranonyle*, F. 291-292° ; traité par Br, ce dernier est partiellement déshydrogéné en *acétate d'iso-*β*-amyrénonyle*, F. 289-290°, saponifié en *iso-*β*-amyrénonol* $C_{30}H_{48}O_2$, F. 232-233°, réduit par Na + alcool isoamylique en *acétate de déhydro-*β*-amyrényle*, F. 208-209°. De même, l'action de Br sur le cétoacétyldihydrooléanolate de méthyle fournit l'*isocétoacétyloléanolate de méthyle*, F. 203-204°. P. CARRÉ.

Recherches sur le pouvoir rotatoire et la constitution chimique. IV; Singh M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 19 26). — Etude des produits de condensation du camphre et du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde; des dialcoylamino-anilines avec, d'une part l'anhydride camphorique et d'autre part l'oxyméthylène camphre. L'examen du pouvoir rotatoire montre que l'effet du groupement diméthylamino dans le *p*-diméthylaminobenzylidène camphre est très marqué; les groupements dialcoylamino dans les dialcoylamino-anilino-méthylène camphres n'exercent pas d'influence spécifique. *p-diméthylaminobenzylidène camphre*, feuillets jaunes (alcool), F. 141-141°,5; *acide p-méthyléthylamino-camphoanilique*, prismes (alcool dilué), F. 179-180° ; *acide p-diéthylaminocamphoanilique*, F. 170°,5-171° ; *acide p-dipropylaminocamphoanilique*, F. 180°,5 ; *acide p-dibutylaminocamphoanilique*, F. 126° ; *acide o-diéthylaminocamphoanilique*, F. 151-153°. *p-Diméthylamino-anilinométhylène-camphre*, aiguilles prismatiques, F. 173-173°,5 ; sa solution chloroformique change de couleur ; *p méthyl-éthylamino-anilino-méthylène-camphre*, F. 132-132°,5 ; *p-diéthylamino-anilinométhylène-camphre*, aiguilles prismatiques (alcool) F. 134°,5-135° ; *p-dipropyl-amino-anilino-méthylène-camphre*, F. 136°,5-137° ; *m-diméthyl-amino-anilino-méthylène-camphre*, F. 159°,5-160°. Tableau des pouvoirs rotatoires de ces composés en solution dans différents solvants. M. GRANDPERRIN.

Recherches dans la série du camphre. V. Quelques dérivés de l'isonitrosothiocamphre; Sen D. Ch. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 537-542). — Le thiocamphre sodé réagit sous la forme thiolique avec le nitrite d'isoamyle, mais un réarrangement moléculaire entraîne la migration du groupement nitroso, du S sur le C ; NH_2OH donne avec le *d.l-isonitrosothiocamphre* 3 dérivés : l'α-camphoquinonedioxime F. 201° ; la β-camphoquinonedioxime F. 248° et le *bornylène-1.2.5-thiodiazole* F. 218° (formé aux dépens de l'SH_2 produit dans la première réaction) ; $CH_3.Mg.I$ réagissant sur le *d.l*-isonitrosothiocamphre donne un anhydride de l'*isonitrosométhylthiobornéol*, Eb_6 : 105-106° ; ICH_3 en présence de C_2H_5ONa, donne le *S-méthylnitrosothiocamphre*, liquide bleu Eb_6 : 95-100°, hydrolysable en méthylmercaptan et isonitrosocamphre. Propriétés physiques des différents isomères. M. GRANDPERRIN.

Quelques observations sur la réaction de Passerini; Gandini A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 190-194). — Le produit obtenu par l'action de CNK sur le pernitrosocamphre (réaction de Passerini) est d'après Houben et Pfankuch (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1927, **60**, 596) l'amide camphène-carbonique-1. Par l'action de ClH concentré sur cette substance, l'auteur a obtenu outre l'acide chloro-2-camphane carbonique-2 obtenu par les 2 auteurs précédents dans une réaction analogue, un composé $C_{22}H_{35}O_2N_2Cl$ F. 144°-145° stable vis-à-vis de MnO_4K et qui en solution CH_3CO_2H et en présence de Pt peut absorber 1 molécule de H_2. M. MARQUIS.

Sur l'épiisofenchone; Nyman G. A. (*Ann. Chem.*, 1938, **537**, 130). — On ne connaît jusqu'ici parmi les cétones terpéniques qu'une seule modification Epi. : l'épicamphre (Bredt et Perkin, *J. Pr.*, 1914 [2], **89**, 209) La *d.l*-isofenchone traitée par NH_2Na puis CO_2 fournit un seul des acides stéréoisomères prévus : l'*acide d.l-isofenchone-carbonique-3* (I) $C_{11}H_{16}O_3$, F. 114° qui perd facilement CO_2 en donnant l'isofenchone. L'acide (I) est réduit électrolytiquement en *acide d.l-isofenchol-carbonique-3* (II) $C_{11}H_{18}O_3$, F. 135° dont on n'obtient qu'un seul stéréoisomère. L'acétate de l'acide (II) distillé dans le vide fournit l'*acide* δ*-fenchène-carbonique-3* (III) $C_{11}H_{16}O_2$, F. 139° dont la constitution fut prouvée par oxydation (MnO_4K) en acide *d.l*-isofenchocamphorique. L'acide (III) est transformé par l'intermédiaire de l'azide en épi-isofenchone (IV) d'après la méthode de Curtius. Celle-ci est oxydée en acide *d.l*-isofenchocamphorique. *Epiisofenchone oxime* $C_{10}H_{17}ON$, F. 64° ; *benzoyloxime* $C_{17}H_{21}O_2N$, F. 86°. La semicarbazone ne put être préparée.



M. GARRY.

Sur les cétones sesquiterpèniques du Lampoejang Pait (*Zingiber Amaricans*); Van Veen A. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 691-706). — L'étude de la substance $C_{15}H_{22}O$ isolée par Van Romburgh de l'huile du rhizome de Lampoejang pait (*Zingiber Amaricans*) montre qu'elle est constituée par un mélange en proportions variables de cétones sesquiterpéniques isomères. Le plus souvent le mélange ren-

ferme deux cétones aliphatiques et une cétone monocyclique qui peuvent être séparées à l'aide de l'analyse chromatographique. Dans ces combinaisons, les groupements cétoniques sont en conjugaison avec au moins une et le plus souvent avec deux doubles liaisons. Le fait que la déshydrogénation par Se du mélange originel des cétones ainsi que celle des produits de cyclisation obtenus en milieu alcalin ou acide ne donne aucune combinaison caractéristique ne permet pas de tirer une conclusion sur la constitution du squelette carboné de l'isomère monocyclique. En réduisant la cétone monocyclique en hydrocarbure, on n'obtient pas de bisabolène. Les cétones sont des combinaisons labiles. Le groupement cétonique se condense facilement, avec formation de cycle, peut-être avec un groupement méthylénique et se trouve vraisemblablement dans une chaîne latérale. (Allemand.) M. MARQUIS.

Structure dc quelques triterpènes ; GIACOMELLO G. (*Atti Lincei*, 1938, **27**, 574-578). — Les dimensions de la cellule élémentaire et le groupement spatial des composés suivants : diméthyl-1.8-picène ($C_{24}H_{18}$), chlorure d'acétyloléanolyle ($C_{32}H_{49}O_3Cl$), acide glycérrétinique ($C_{30}H_{46}O_4$), acide quinovique ($C_{30}H_{46}O_5$), acide acétylgipsogéninique ($C_{32}H_{48}O_6$), cétolactone de l'acide acétylgipsogéninique ($C_{32}H_{46}O_7$) et terpène de la cire de violette ($C_{30}H_{50}O$) ont été déterminés. Les résultats obtenus permettent de donner une formule de structure générale des triterpènes. M. MARQUIS.

La marrubiine, lactone diterpénoïde ; HOLLIS F., RICHARDS J. H. et ROBERTSON A. (*Nature*, 1939, **143**, 604). — La marrubiine purifiée de *Marrubium vulgare* $C_{20}H_{28}O_4$, F. 158° est une lactone hydrolysable en un acide monobasique $C_{20}H_{30}O_5$, F. 197° (méthylester, F. 85°, éthylester, F. 88°). La marrubiine et l'acide fixent 4 H ; la marrubiine contient un OH qui provient d'une fonction alcool tertiaire ; oxydée par MnO_4K elle donne un corps neutre, F. 211° et une lactone F. 161°. La déshydrogénation à Se donne le triméthyl-1.2.5-naphtalène. La marrubiine est une lactone hydroxyditerpénique du type oxyde de manoyle. J. E. COURTOIS.

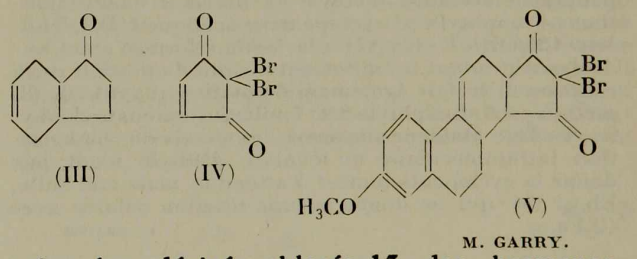
Sur le ferruginol ; BRANDT C. W. et NEUBAUER L. G. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1031-1037). — Le *ferruginol*, $Eb_{0,3}$: 175°, $\alpha_D^{16} = +40°,6$, dans l'alcool, est une résine diterpénique $C_{20}H_{30}O$, extraite de *Podocarpus ferrugineus* ; il est tricyclique et possède 3 liaisons éthyléniques dans le noyau phénolique ; *formiate*, F. 96-97°, *acétate*, F. 81-82°. *benzoate*, F. 154-155°, *éther méthylique*, $Eb_{0,3}$: 166-167°. Son hydrogénation catalytique donne le *ferruginane* $C_{20}H_{36}$, $Eb_{0,3}$: 139-140°, $\alpha_D^{18} = +34°,7$, dans l'alcool, lequel est déshydrogéné en rétène par Se. La déshydrogénation du ferruginol par Se donne du réténol, avec une petite quantité de pimanthrène ; le *réténol* ainsi obtenu, F. 176-177°, *picrate*. F. 176-177°, *acétate*, F. 94°, *éther méthylique*, F. 82°, *quinone* correspondante, F. 190-191°, est identique avec l'oxycétène retiré par Keimatsu et Ishiguro (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1935, **55**, 186) de la résine de *Chamoecyparis obtusa*, et dont l'oxydation donne de l'acide naphtalène-tricarbonique-1.5.6, l'hydroxyle de ce réténol se trouve probablement en position 8. Des formules provisoires sont proposées pour le ferruginol et pour le ferruginane. P. CARRÉ.

Relation stéréochimique du laricirésinol et du pinorésinol ; HAWORTH R. D. et WOODCOCK D. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1054-1057). — La réduction de l'éther diméthylique du *d*-laricirésinol, par H+Pd, fournit un diol lévogyre, l'*α.δ-di-(diméthoxy-3.4-phényl)-β.γ-di-(oxyméthyl-)-butane* :

$$[(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2]_2(CH.CH_2OH)_2,$$

F. 121-122°, dont la structure est établie par oxydation en éther diméthylique du *l*-matairésinol, au moyen de BrONa ; ce diol, traité par SO_4KH, donne le *di-(diméthoxy-3'.4'-benzyl)-3.4-tétrahydrofuran*, F. 118-119°. De même l'éther diméthylique du *d*-pinorésinol est réduit, partiellement, en éther diméthylique du *d*-laricirésinol, et complètement dans le diol précédent. La réduction de l'éther diméthylique de *l*-olivile donne un triol, l'*α-oxy-α.δ-di-(diméthoxy-3.4-phényl)-β.γ-di-(oxyméthyl)-butane*, F. 137-138°. Ces résultats confirment les structures attribuées au laricirésinol et au pinorésinol, et indiquent une configuration stéréochimique commune. P. CARRÉ.

Synthèses dans la série hydroaromatique. VI. L'addition de la vinyl-1-méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtaline avec la Δ_1-cyclopenténone et avec la Δ_1-dibromo-4,5-cyclopentène-dione-3.5 ; DANE E. et EDER K. (*Ann. Chem.*, 1939, **539**, 207). — La réactivité additionnelle de la double liaison, en vue des synthèses diéniques, est fortement diminuée par la présence du groupe $-CH_3$ dans la méthylcyclopentanone ; par contre, cette réactivité réapparaît par la présence d'un deuxième groupe CO dans la méthyl-1-cyclopentène-dione-2.3. (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 196 et (*Ann. Chem.*, 1939, **537**, 246). — En vue de ces synthèses diéniques, on a préparé la Δ_1-cyclopenténone difficilement accessible. Pour cela le cyclopentène est oxydé avec le tétracétate de plomb en acétate de Δ_1-cyclopenténol (I) à côté du *diacétate de cyclopentanediol* $C_9H_{14}O_4$, Eb_{20} : 115-118°. L'acétate (I) est saponifié en cyclopenténol que l'on oxyde ($Cr_2O_7H_2$) en Δ_1-cyclopenténone (II) *dinitrophénylhydrazone* $C_{11}H_{10}N_4O_4$ F. 165°. La cétone (II) s'additionne au butadiène en donnant l'*indanone* (III) *dinitrophénylhydrazone* $C_{15}H_{16}N_4O_4$ F. 199° et la vinyl-1-méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtaline en donnant un *composé* $C_{18}H_{20}O_2$ F. 141° de constitution non encore précisée fournissant une dinitrophénylhydrazone. Un dérivé de la cétone (II) : le dibromo-4.4'-Δ_1-cyclopentène-dione-3.5 (IV) s'additionne lui aussi au butadiène et fournit le *composé* $C_9H_8O_2Br_2$, F. 92°. Avec la vinyl-1-méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtaline le dérivé dibromé fournit un *dérivé* du cyclopentanophénanthrène $C_{18}H_{16}O_3Br_2$ F. 166°, de formule V.



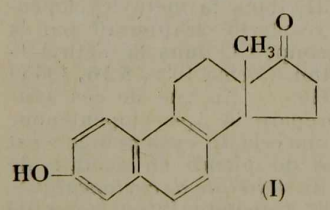
(III) (IV) (V)

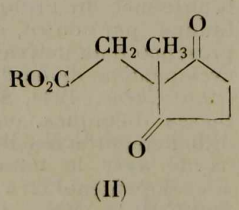
M. GARRY.

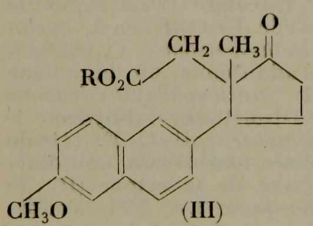
Sur les dérivés chlorés-17 des hormones sexuelles et quelques-uns de leurs produits de transformation ; WESTPHAL U., WANG Y. L. et HELLMANN H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1233-1242). — Le *monoacétate-3 du Δ^5-androstendiol-3.17*, F. 144-145°, est transformé par $PCl_5 + CO_3Ca$ en *acétate-3 du chloro-17-Δ^5-androsténol*, F. 160-161°, lequel, traité par CNK ou par IK dans l'alcool, donne l'*acétate de rétro-androstadiénol-3*, F. 75° ; ce dernier est oxydé par l'acide osmique en *rétro-androstènetriol* $C_{19}H_{30}O_3$ qui existe sous deux formes isomères, F. 223° et F. 152-153°, l'isomère F. 223°, traité par l'anhydride acétique et la pyridine, donne un *monoacétate* F. 144-146°, qui n'a pu être acétylé. La réaction de PCl_5 sur la testostérone a donné de la *chloro-17-Δ^4-androsténone-3*, F. 148°, du *dichloro-3.17-$\Delta^{3.5}$-androstadiène*, F. 127°, et du *phosphate de testostérone* $C_{19}H_{29}O_5P + H_2O$, F. 160° (déc.). Le

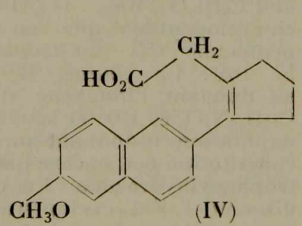
monobenzoate d'oestradiol, F. 194-195°, traité par PCl_5, fournit deux *benzoates-3 de chloro-17-oestratriénol* isomères, F. 158°, et 198° (déc.) ; le chlorure F. 158°, traité par CNK ou par IK perd ClH et donne le *rétro-oestratétraénol-3*, F. 163° ; traité par l'acétate de Na et un peu de IK dans l'alcool, à 125°, ce même chlorure donne le *benzoate-3* du *rétro-oestratétraénol*, sous deux formes isomères F. 159° (donnant par hydrolyse l'oestratétraénol F. 163°) et F. 135° (donnant par hydrolyse un produit F. 125°). L'oxydation du rétro-oestratétraénol-3 par l'acide osmique donne le *rétro-oestratriènetriol*, F. 241°. P. CARRÉ.

Expériences de synthèse dans la série de l'équilénine ; BERGMANN E. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 465-466). — L'équilénine (I) a été obtenue par la cyclisation appropriée de l'acide (méthoxy-6'-naphtyl-2')-7-dicéto-4.7-heptoïque. L'auteur avait espéré obtenir le corps (III) en condensant le dérivé magnésien du méthoxy-6-bromo-2-naphtalène avec le méthyl-2-cyclopentane-dione-1.3-acétate-2 d'éthyle (II), ce dernier


(I)


(II)


(III)


(IV)

corps devant être fourni par les actions successives de CH_3I et de $CH_2Br.CO_2C_2H_5$ sur la cyclopentane-dione-1.3 sodée. En réalité, le dérivé magnésien du méthoxy-6-bromo-2-naphtalène réagit normalement avec le cyclopentanone-acétate-2 d'éthyle en donnant l'acide (méthoxy-6'-naphtyl-2')-1-cyclopentène-acétique-2 (IV), feuillets (CH_3OH), F. 120-121° ; la lactone formée étant hydrolysée pendant le traitement alcalin du produit de la réaction. Il se fait également de petites quantité de diméthoxy-6.6'-dinaphtyle-2.2', feuillets (malonate d'éthyle), F. 284°. Malheureusement, les essais de condensation intramoléculaire du lévulate d'éthyle n'ont pas donné la cyclopentadione-1.3 attendue, mais une huile, $Eb_{0.9}$: 154° qui ne donne aucune réaction colorée avec Cl_3Fe. L. SAUVE.

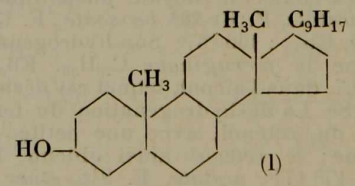
Isodéhydroergostérol comme composant de l'isonéoergostérol. Un composé moléculaire obtenu par la pyrolyse de l'ergopinacone ; ANDO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 169-172). — L'isonéoergostérol obtenu des produits de la pyrolyse de l'ergopinacone est composé des deux substances, à savoir néoergostérol $C_{27}H_{40}O$ et isonéoergostérol $C_{28}H_{42}O$, un nouvel isomère du déhydroergostérol, qui est isolé à l'état cristallisé, F. 128-129°,5. $[\alpha]_D^{10} = -102°$. Bandes d'absorption à 280, 270, 252 mμ. (Anglais.) K. YAMASAKI.

Sur la cholesténone pinacone et sa décomposition thermique ; GALINOVSKY F. et BRETSCHNEIDER H. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 199-196). — Etude de la pinacone obtenue en réduisant par l'amalgame de Na la cholesténone. Elle se réduit par H_2 en présence de Pb, mais le dérivé tétrahydré perd H_2O d'où résulte un carbure éthylénique. Les OH ne sont pas acétylables, le tétracétate de Pb oxyde la suspension benzénique en donnant la cholesténone initiale. Par chauffage sous vide on obtient un mélange de cholestanone et de cholesténone exclusivement. H. WAHL.

Recherches sur la synthèse des stérines naturelles ; HABERLAND G. et HEINRICH E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1222-1226). — La méthoxy-6-α-tétralone est condensée avec le β-chloropropionate d'éthyle, par Mg (+ une trace de I), dans le toluène, en *acide β-(méthoxy-6-dihydro-3.4-α-naphtyl)-propionique*, F. 117°,5-118°, $Eb_{0.3} = 185$-190°, déshydrogéné par S en *acide β-(méthoxy-6-α-naphtyl)-propionique*, F. 155°, et cyclisé par P_2O_5 en *oxo-1'-dihydro-3.4-méthoxy-6-cyclopenténo-3'.2'.1.2-naphtalène*, huile, *semicarbazone*, F. 248°. La condensation du bromure de méthoxy-6-tétralyléthyle avec CNK conduit à l'*acide β-(méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-α-naphtyl)-propionique*, F. 77°. L'*oxo-1-méthyl-2-tétrahydro-1.2.3.4-méthoxy-7-phénanthrène* a été condensé avec le β-bromo-propionate d'éthyle en *lactone de l'acide β-(oxy-1-méthyl-2-tétrahydro-1.2.3.4-méthoxy-7-phénanthryl-1)-propionique*, F. 194° ; le chlorure de l'acide correspondant à cette dernière a été cyclisé par Cl_4Sn dans la *cétone* tétracyclique $C_{19}H_{16}O_2$, F. 170° identique à celle décrite dans le mémoire précédent. P. CARRÉ.

Note sur la réaction colorée de Tortelli et Jaffé ; WESTPHAL U. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1243-1246). — L'application de la réaction colorée de Tortelli et Jaffé (*Chem. Zeit.* 1915, **39**, 14) à divers stéroïdes montre que la réaction se produit en général lorsque le composé possède une double liaison bitertiaire dans le système cyclique (ergostérine par exemple) ; il ne se produit pas de coloration lorsque la double liaison bitertiaire se trouve dans la chaîne latérale ou en position semi cyclique (cholestérine). P. CARRÉ.

Sur l'hydrogénation de l'isoergostérone ; GÜNTZEL B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1317-1318). — Par hydrogénation de l'ergostérone, Windaus et Buchholz ont obtenu un mélange d'alloergostérine, d'épi-alloergostérine, avec peu d'ergostérine et très peu d'épi-ergostérine. La réduction de l'isoergostérone par l'isopropylate d'Al n'a pas donné d'ergostérine ni d'épiergostérine, mais de l'*ergostatriénol-4.6.22* (I),


(I)

F. 125-128°, avec maximum d'absorption à 240 mμ. *dérivé acétylé*, F. 106°, *m-dinitrobenzoate*, F. 124°. P. CARRÉ.

Recherches sur les stérols (XVIII). La $\Delta^{5\cdot6}$-androsténol-(17)-one-(7) ; KUWADA S. et TUTIHASI K. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 115-117).

Introduction d'azote dans la molécule des stérols. II. Synthèse partielle de l'amine norcholique ; VANGHELOVICI M. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, 1937, **19**, 35-42). — On aboutit à l'amine cherchée après la suite d'opérations suivantes : acide cholique (produit commercial ou préparé de la bile de bœuf) → acide déhydrocholique (méthode Hammarsten) → acide cholanique (réduction d'après Clemmensen) → ester éthylique (méthode Bondi et Müller) →

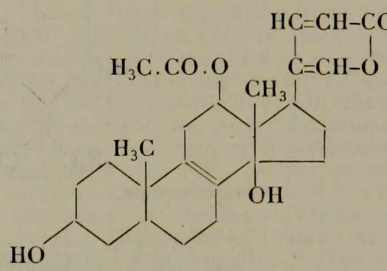
hydrazide correspondante → azide (dégradation de Curtius) → uréthane → amine (F. 95° C). Les auteurs indiquent en outre quelques actions physiologiques de l'amine ainsi obtenue. (Anglais.) G. CARPÉNI.

Nouvelles recherches sur la thermolyse du chlorure de cholestéryle; BERGMANN E. et BERGMANN F. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1019-1021). — La structure des deux hydrocarbures $C_{19}H_{30}$ et $C_{15}H_{22}$, obtenus par thermolyse du chlorure de cholestéryle, indique que la migration du groupe méthyle C_{13} constatée lors de la transformation déshydrogénante des stéroïdes en méthyl-3'-cyclopenténophénanthrène, est due à une déc. thermique et n'est pas nécessairement en relation avec la déshydrogénation. P. CARRÉ.

Recherches sur les stérols. XVI. Le monoalkylester de l'acide Δ_{5-6}-oxy-3-étiobiliénique; KUWADA S. et NAKAMURA K. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 254-256). — Le diméthylester de l'acide Δ_{5-6}-oxy-3-étiobiliénique est obtenu en méthylant l'acide par CH_2N_2; cet ester chauffé avec HOK alcoolique donne un monoester F. 176-177° et un second corps $C_{20}H_{30}O_5$, F. 214°,5-216°,5 et qui semble être un β-monométhylester, les deux corps diffèrent par leurs points de fusion et ceux de leurs acétates, la forme de leurs cristaux et leurs rœntgenogrammes. L'α-monométhylester peut être préparé en chauffant l'acide avec HCH_2OH en présence de SO_4H_2 F. 186°,5-188°. L'acide oxyétiobiliénique éthylé par le diazoéthane donne le diéthylester F. 103°,5-104°,5; il est partiellement saponifié par KOH en monoéthylester F. 176-177° qui se montre identique au monoester obtenu par saponification du diméthylester, le groupe méthyle étant arraché puis remplacé par l'alcool de la solution alcaline. — **XVII. Nouvelle synthèse de la transdéhydroandrostérone;** (*Ibid.*, p. 257-259). — L'acétate du β-monométhylester de l'acide oxyétiobiliénique obtenu plus haut est transformé en chlorure d'acide par Cl_2SO; ce chlorure d'acide traité par CH_2N_2 donne la diazocétone qui fournit l'amide correspondante par $NO_3Ag + NH_3$. Ce corps n'est pas hydrolysé par SO_4H_2. Saponifié par HOK alcoolique il donne le β-monométhylester de l'acide $\Delta_{5,6}$-oxy 3-α-homo-étiobiliénique $C_{21}H_{32}O_5$, F. 211-212°, un chauffage à haute température entraîne une saponification totale et l'acide $C_{20}H_{30}O_5$ a été isolé; par contre un chauffage modéré du monométhylester avec HOK à 10 0/0 donne l'amide de l'acide $\Delta_{5,6}$-oxy-3-α-homo-étiobiliénique. Cet acide chauffé avec de l'anhydride acétique à 250° sous pression réduite permet d'obtenir l'acétate de la transdéhydroandrostérone F. 166-168°, semicarbazone décomp. F. 287-288°.
(Allemand.) J. E. COURTOIS.

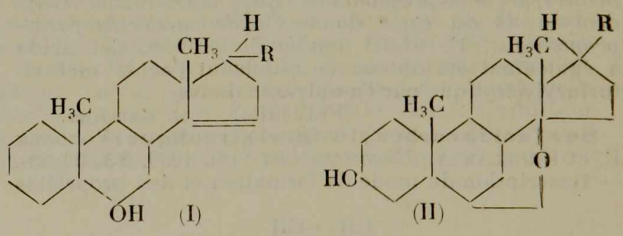
La constitution du diol de Westphalen; PETROW V. A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 998-1003). — La déshydratation de l'oxy-5-diacétoxy-3.6-cholestane par SO_4H_2 ou mieux par SO_4KH, fournit le *diacétate* F. 127-128°, du diol de Westphalen, avec réarrangement rétropinacolique, le facteur déterminant étant l'élimination du groupe tertiaire de C_5 (ou C_{10}): ce diol a été considéré comme étant le méthyl-5-$\Delta^{8\,9}$-norcholestène-diol-3.6, mais l'étude de ses produits d'oxydation n'a pas permis d'établir sa constitution. L'oxydation du diacétate par H_2O_2 donne l'*oxyde 8.9 de diacétoxy-3.6-méthyl-5-norcholestane*, F. 132°,5-133°,5, hydrolysé dans l'*oxyde du diol* correspondant, F. 174°,5-175°,5; la dicétone de Westphalen est oxydée de même en *oxyde 8.9 de méthyl-5-norcholestanedione-3.6*, F. 132-133°. *mono-o-tolylsemicarbazone*, F. 224-225° (déc.). Le diol est oxydé par SeO_2 en *méthyl-5-$\Delta^{8\cdot9}$-norcholestène-triol-3.6.11*, F. 223° (déc.) dont le *dérivé diacétylé-3.6*, F. 183°,5-184°,5, est oxydé par CrO_3 en *oxyde 8.9 de diacétoxy-3.6-méthyl-5-norcholestanone-11*, F. 159°,5-160°,5. hydrolysé en *oxyde 8.9 de dioxy-3.6-méthyl-5-norcholestanone-11*, F. 219-220°; ce dernier est oxydé par CrO_3 en *oxyde de méthyl-5-norcholestanetrione-3.6.11*, F. 165°,5-166°,5. L'oxyde 8.9 du diacétoxy-3.6-méthyl-5-norcholestane, traité par ClH donne les *diacétoxy-3.6-méthyl-5-norcholestadiènes*, α, F. 126-127°, et β, F. 167°,5, hydrolysés dans les *diols* correspondants, α, F. 95-102°, et β, F. 182°; ces diacétoxyméthylnorcholestadiènes forment avec l'anhydride maléique des produits d'addition, α, F, 213°, et β, F. 190° (déc.).
P. CARRÉ.

Sur la constitution de cinobufagine; KUWADA K. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1939, **60**, 45-48). — On ajoute des faits expérimentaux qui confirment la constitution proposée par M. Kotake et K. Kuwada pour la cinobufagine, soit :



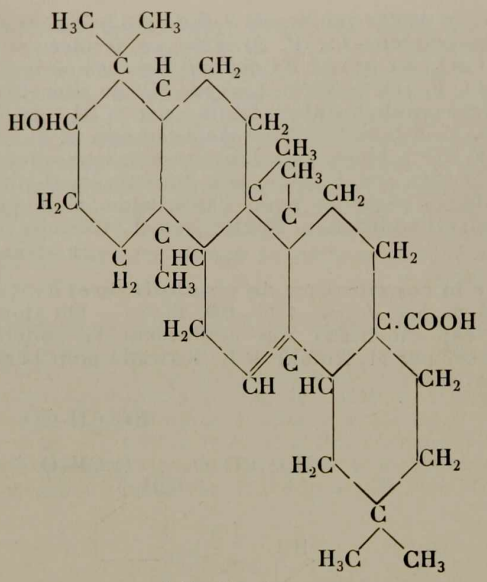
F. EGAMI.

Les constituants du « Senso » X. Etude des isomères de l'anhydrogamabufotaline; KONDO H. et OHNO S. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 186-189). — ClH concentré réagissant sur la gamabufotaline fournit l'anhydrogamabufotalène F. 260° (I) qui diffère de son isomère F. 204° (II) qui se forme par action de ClH alcoolique sur la gamabufotoxine. La gamabufotaline par ozonisation fournit un acide oxystérol carbonique saturé anhydrisable par SO_4H_2 alcoolique. Les anhydrogamabufotalines isomères sont acylées. I donne un dérivé acétylé et *p*-nitrobenzoïque non cristallisable tandis que le dérivé *p*-nitrobenzoïque de l'isomère est cristallisable. Les 2 isomères I et II donnent le même spectre et fixent $4H_2$ par hydrogénation catalytique en donnant 2 acides : avec I $C_{24}H_{40}O_4$ F. 210-212°, avec II $C_{24}H_{40}O_4$ F. 199-201° et 2 combinaisons hydrogénées, avec l'isomère I on peut obtenir un di-*p*-nitrobenzoate et avec l'isomère II on peut préparer une combinaison monoacylée. Il est vraisemblable que l'isomère II possède un pont oxydique entre les OH tertiaire et secondaire, ce qui donne une sorte de cycle hydrofuranique. Les deux anhydrogamabufotalines répondraient ainsi aux formules :

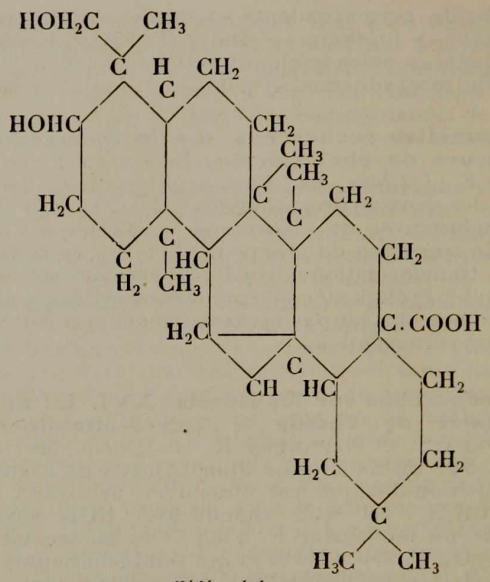


(Allemand.) J. F. COURTOIS.

Sur la constitution des sapogénines acides. XV. Sur l'hédéragénine et l'acide oléanolique; KITASATO Z. (*Acta phytochimica*, 1939, **11**, 1-26). — Un ensemble de données expérimentales permet d'adopter pour l'ac. oléanolique et pour l'hédéragénine les formules proposées antérieurement par Haworth (*Ann. Rep. Progress of Chem.*, 1937, p. 333) à savoir:



Acide oléanolique.



Hédéragénine.

J. ROCHE

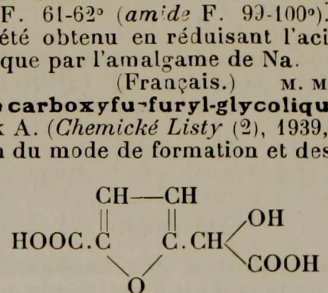
COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Nouveaux dérivés à chaîne latérale de l'acide pyromucique ; Votocek E. et Kroslak A. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 47-53). — La condensation de l'acide aldéhydopyromucique avec l'acide malonique donne l'*acide* β-(*α-carboxy-α'-furfuryl*)-*acrylique* aiguilles incolores F. 273°-274°. La même condensation faite avec l'aldéhydo-pyromucate de méthyle conduit au *monoester méthylique* F. 206-208° de l'acide dicarboxylique précédent. Cet acide, réduit par l'amalgame de Na, est transformé en *acide* β-(*α-carboxy-α'-furfuryl*)-*propionique* F. 180°. La réduction de l'aldéhydopyromucate de méthyle (*phénylhydrazone* F. 183°) en passant par le dérivé de l'hydrazine simple donne l'acide méthyl-pyromucique. En chauffant l'aldéhydo-pyromucate de méthyle avec CNK, il se forme l'*acide carbométhoxyfurfuryl-glycolique* F. 238-239°. En traitant l'aldéhydopyromucate de méthyle par une solution éthérée de diazométhane, on obtient la *carbométhoxy-furfuryl-méthylcétone* F. 103°. (Français.) M. MARQUIS.

Sur l'acide méthylfurfurylpropionique ; Wichterle O. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 171-175). — En estérifiant l'acide acétonyl-lévulique on obtient à côté de l'ester acétonyl-lévulique, de l'*ester méthylfurfuryl-propionique*, $Eb_{3,5}$: 102-102°,5. L'hydrolyse de cet ester donne l'*acide méthylfurfuryl-propionique*, F. 61-62° (*amide* F. 99-100°). Cet acide a également été obtenu en réduisant l'acide méthylfurfuryl-acrylique par l'amalgame de Na.

(Français.) M. MARQUIS.

Sur l'acide carboxyfurfuryl-glycolique ; Votocek E. et Kroslak A. (*Chemické Listy* (2), 1939, **33**, 32-33). — Description du mode de formation et des propriétés

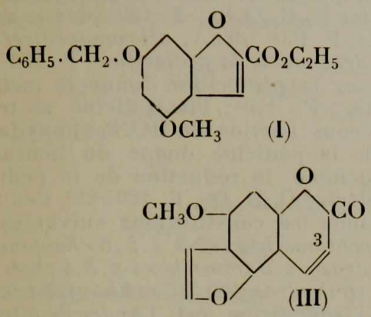


de l'acide α-pyromuco-glycolique ou α-carboxy-α'-furyl glycolique. CHWATT.

Composés furaniques ; Foster R. T. et Robertson A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 921-925). — Le dérivé diméthylé de l'aldéhyde phloroglucique est condensé avec le bromacétate d'éthyle, par CO_3K_2, en *diméthoxy-3.5-formyl-2-phénoxyacétate d'éthyle*, F. 105°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 197° ; l'*acide* libre, F. 177°, est cyclisé par l'anhydride acétique + acétate de Na en *diméthoxy-4.6-coumarone*, huile mobile, $Eb_{0,15}$: 108-110°, *picrate*, F. 95°, hydrogénée sur Pd en *diméthoxy-4.6-coumarane*, F. 52° ; l'application de la réaction de Gattermann à la diméthoxycoumarone fournit la *diméthoxy-4.6-formyl-7-coumarone*, F. 180°, avec un mauvais rendement, hydrogénée en *diméthoxy-4.6-méthyl-7-coumarane*, F. 73°. Le diméthoxyformyl-phénoxyacétate d'éthyle a été cyclisé en *diméthoxy-4.6-formyl-7-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*, F. 96°,5. L'aldéhyde oxy-2-diméthoxy-4.6-méthyl-5-benzoïque est condensée avec le bromacétate d'éthyle en *diméthoxy-3.5-formyl-2-méthyl-4-phénoxyacétate d'éthyle*, F. 92°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone* F. 218°, cyclisé en *diméthoxy-4.6-méthyl-5-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*. F. 115°, *acide* libre, F. 172°. L'aldéhyde-oxy-2-diméthoxy-4.6-méthyl-3-benzoïque, F. 169°, a été transformée en un *phénoxyacétate* correspondant, F. 137°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 193°, lequel a été cyclisé en *diméthoxy-4.6-méthyl-7-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*, F. 127°, *acide* libre, F. 242° (déc.), décarboxylé dans la quinoléine bouillante en *diméthoxy-4.6-méthyl-7-coumarone*, F. 38°, $Eb_{0,3}$: 70-71°. hydrogénée en *diméthoxy-4.6-méthyl-7-coumarane*, $Eb_{0,05}$: 91-92°. La présence d'un groupe $CO_2C_2H_5$ en α dans ces coumarones empêche l'hydrogénation en coumarane, en présence de Pd. L'hydrogénation de l'aldéhyde oxy-6-diméthoxy-2.4-benzoïque paraît donner du *dioxy-2.2'-tétraméthoxy-4.4'.6.6'-diphényléthane*, F. 218°. On a aussi préparé la *diméthoxy-4.6-acétoxy-3-méthyl-2-coumarone*, F. 69°, $Eb_{0,1}$: 110°. P. CARRÉ.

Composés furaniques, synthèse de l'allobergaptène ; Foster R. T., Howell W. N. et Robertson A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 930-933). — L'aldéhyde oxy-2-benzyloxy-4-méthoxy-6-benzoïque est condensée avec le bromacétate d'éthyle, par CO_3K_2, en *benzyloxy-5-méthoxy-3-formyl-2-phénoxyacétate d'éthyle*, F. 74°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 220°, *acide* libre,

F. 136°, cyclisé par C_2H_5ONa en *benzyloxy-6-méthoxy-4-coumarone-carbonate-2 d'éthyle* (I), F. 111°, débenzylé par hydrogénation sur Pd en *oxy-6-méthoxy-4-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*, F. 193°; ce dernier est transformé par CNH + ClH en *oxy-6-méthoxy-4-formyl-7-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*, F. 178°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 252°, réduite, puis méthylée en *diméthoxy-4.6-méthyl-7-coumarone-carbonate-2 d'éthyle*, F. 126°; l'oxyaldéhyde précédente est hydrolysée dans l'*acide*, F. 281° (déc.), qui est décarboxylé en *oxy-6-méthoxy-4-formyl-7-coumarone*, F. 135°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 253°; cette dernière est condensée avec l'acide cyanacétique, en solution alcaline, en un acide salicylidène-cyanacétique, F. 206-208°, hydrolysé en *acide méthoxy-7-furo-5.6-4'.5'-coumarine-carbonique-3*, F. 242°, dont la décarboxylation fournit la *méthoxy-7-furo-5.6.4'.5'-coumarine* (III) ou *allobergaptène*, F. 207°. L'oxy-6-méthoxy-4-formyl-7-coumarone-carbonate-2 d'éthyle, chauffé avec l'anhydride acétique + acétate de Na, donne le *méthoxy-7-furo-5.6.4'.5'-coumarine-carbonate-2' d'éthyle*, F. 240°. La *benzyloxy-6-méthoxy-4-coumarone*, F. 55-56°, est facilement hydrogénée et débenzylée en *oxy-6-méthoxy-4-coumarane*, *p-nitrobenzaote*, F. 159-160°, tandis que s'il se trouve un groupe carboxéthylé en α l'hydrogénation du noyau furanique ne se produit pas.

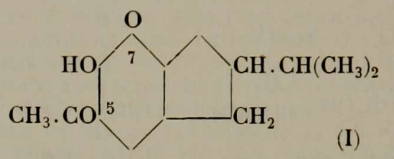


(I) (II) (III)

P. CARRÉ.

Composés furaniques, euparine; KAMTHONG B. et ROBERTSON A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 925-930). — Il est montré que le constituant jaune de l'*Eupatorium purpureum*, l'*euparine* $C_{13}H_{12}O_3$, F. 118°,5, est une cétone phénolique, *oxime*, F. 147-148°, *semicarbazone*, F. 255°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 252°, *dérivé acétylé*, F. 80°, *éther méthylique*, F. 76-77°; hydrogénée sur Pd, elle donne la *tétrahydroeuparine*, F. 71°, *oxime*, F. 133°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 240-241°, *acétate*, F. 96-97°, *éther méthylique*, F. 57°, l'*oxime* de ce dernier, F. 139°, donne, par transposition de Beckmann, une *amide* F. 133-134°, dont l'hydrolyse fournit une *amine* $C_{12}H_{17}O_2N$, F. 72°, régénérant l'amide précédente par acétylation. L'oxydation de l'éther méthylique de l'euparine par MnO_4K donne l'*acide oxy-2-méthoxy-4-acétyl-5-benzoïque*, F. 215-217° (déc.), méthylé en *acide diméthoxy-2.4-acétyl-5-benzoïque*, F. 233-234°, et décarboxylé en *O-méthyl-2-résacétophénone*, F. 135-137°; l'ozonolyse du même éther méthylique donne l'*aldéhyde oxy-2-méthoxy-4-acétyl-5-benzoïque*, F. 117-118°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 163-164°. L'euparine et son éther méthylique se condensent avec l'anhydride maléique pour donner respectivement $C_{17}H_{14}O_6$, F. 244-245°, et $C_{17}H_{13}O_5(OCH_3)$, F. 212-213°, ce qui indique la présence d'une double liaison conjuguée. Ces réactions montrent que l'euparine pourrait être une oxy-C-acétylcoumarone ou un chromène. P. CARRÉ.

Composés furaniques, synthèse de la tétrahydroeuparine et structure de l'euparine; KAMTHONG B. et ROBERTSON A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 933-936). — La formation d'une petite quantité d'acide isovalérique dans la fusion alcaline de la tétrahydroeuparine conduit à supposer que celle-ci est un isopropylcoumarane (I), ce qui est confirmé par la synthèse



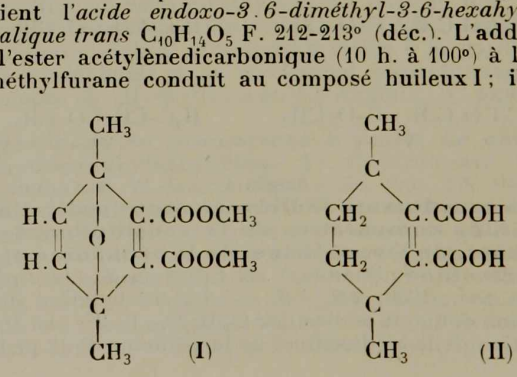
(I)

suivante: L'*oxime* de l'oxy-6-isopropyl-2-coumarone-3, F. 165-166°, est réduite par l'amalgame de Na en *amine* correspondante, dont l'acétate est déc, par la chaleur en *oxy-6-isopropyl-2-coumarone*, F. 75-76°; cette dernière est hydrogénée en *oxy-6-isopropyl-2-coumarane*, F. 79-80°, dont la condensation avec l'acétonitrile, par Cl_2Zn + ClH, fournit l'*oxy-6-acétyl-5-isopropyl-2-coumarane*, F. 70-71°, identique avec la tétrahydroeuparine. L'*acétate de l'oxy-6-isopropyl-2-coumarane*, F. 47-48°, est transposé par Cl_3Al en *oxy-6-acétyl-7-isopropyl-2-coumarane*, F. 115-116°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 295-297°. La tétrahydroeuparine a été condensée avec l'acétate d'éthyle, par Na, en *oxy-6-acétoacétyl-5-isopropyl-2-coumarane*, F. 109-110°, cyclisé en *méthyl-2-isopropyl-2'-dihydro-2'.3'-furo-4'.5'.6.7-chromone*, F. 119-120°; l'euparine et l'acétate d'éthyle donnent l'*oxy-6-acétoacétyl-5-isopropényl-2-coumarone*, F. 139-140°, cyclisée en *méthyl-2-isopropényl-2'-furo-4'.5'.6.7-chromone*, F. 220°. On a aussi préparé l'*oxy-6-n-propyl-2-coumaranone-3*, F. 108-109°. P. CARRÉ.

Nitrosation et nitration des oxy-2- et 3-furans; HODGSON H. H. et DAVIES R. R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1013-1014). — La nitrosation et la nitration de l'oxy-2-furan fournit respectivement, le *nitroso-5-oxy-2-furan*, F. 176°, et le *nitro-5-oxy-2-furan* F. 92°, réduits en *amino-5-oxy-2-furan*, F. 185°. L'oxy-3-furan donne le *nitroso-2-oxy-3-furan*, F. 151°, et le *nitro-2-oxy-3-furan*, F. 76°, réduits en *amino-2-oxy-3-furan*, F. 92°.

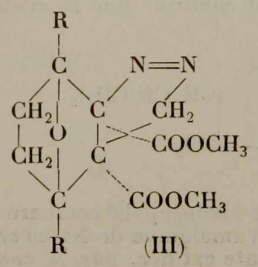
P. CARRÉ.

Sur la synthèse diénique. V; ALDER K. et BACKENDORF K. H. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1938, **535**, 101). — La synthèse diénique avec le furane et ses homologues est normale, autrement dit elle a lieu, comme celles du cyclopentadiène et du cyclohexadiène, d'une façon stériquement sélective et les composés formés possèdent la configuration *endo*. La condensation avec le sylvane en solution éthérée, à T ordinaire donne ainsi l'anhydride endoxo-3.6-méthyl-3-tétrahydro-Δ_4-phtalique F. 84°; acide correspondant, F. 145-146°. *Anhydride endoxo-3.6-méthyl-3-hexahydrophtalique* $C_9H_{10}O_4$, F. 105-106°; *aeide* F. 158°; *monoester méthylique* F. 118°; *diester* F. 76°. *Acide trans* $C_9H_{12}O_5$, F. 172-173°. Avec le diméthyl-2.5-furane on obtient l'anhydride endoxo-3.6-diméthyl-3.6-tétrahydro-Δ_4-phtalique qui fixe aisément H_2; monoester méthylique F. 106-108°; diester F. 83-84°. Par saponification de ce dernier corps on obtient l'*acide endoxo-3.6-diméthyl-3-6-hexahydrophtalique trans* $C_{10}H_{14}O_5$ F. 212-213° (déc.). L'addition de l'ester acétylènedicarbonique (10 h. à 100°) à l'α.α-diméthylfurane conduit au composé huileux I; il est

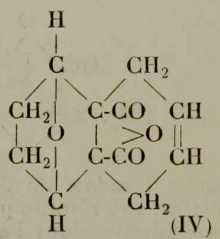


(I) (II)

hydrogéné (Pa sur CO_3Ca), puis on saponifie et on obtient l'*acide* (II), $C_{10}H_{12}O_5$, F. 173-174° (déc.). Le sylvane donne de même façon l'acide analogue $C_9H_{10}O_5$, F. 151-152° (déc.). Le diazométhane s'additionne sur ces corps et donne des composés de type (III) ; avec le diméthyl-2.5-furane : $C_{13}H_{18}O_5N_2$, F. 78-79°, avec le sylvane, $C_{12}H_{16}O_5N_2$, F. 95°. Enfin le butadiène s'additionne sur II, et après déshydratation on arrive à l'anhydride $C_{13}H_{14}O_4$, F. 132-134°. Avec l'acide, analogue à (II), qui dérive du furane, on obtient, par la même réaction, l'anhydride (IV) homologue du précédent, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 189-190°. M. MONTAGNE.

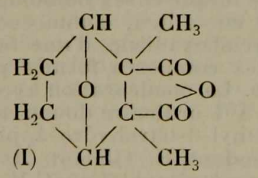


(III)

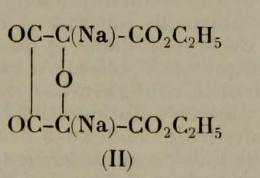


(IV)

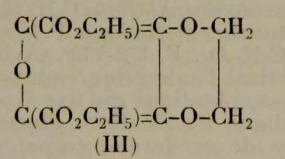
Essais de synthèse de la cantharidine. II ; GUHA P. C. et IVER B. H. (*J. of the Indian Institute of Science*, 1938, **21 A,** 115-118). — En vue de réaliser la synthèse de la cantharidine (I), on a condensé le dérivé disodé de l'ester oxalodiglycolique ou dioxy-3.4-dicarboxyéthyl-3.5-furan (II) avec le bromure d'éthylène, mais le produit obtenu, F. 174-175°, donne par hydrolyse un acide décarboxylé, F. 316° (déc.), qui résiste à toute tentative de décarboxylation, ce qui conduit à donner au produit de condensation la formule (III). En remplaçant le bromure d'éthylène par le bromure de triméthylène, on a préparé l'homologue supérieur (IV), F. 139°. La condensation de l'ester oxalothiodiglycolique avec le bromure d'éthylène a donné de même le composé (V), F. 148-150°. Une préparation du diacétyltétrahydrofuran (VI) est en cours, qui permettra sans doute la synthèse de la cantharidine.



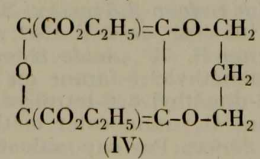
(I)



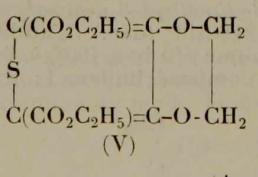
(II)



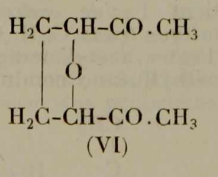
(III)



(IV)



(V)



(VI)

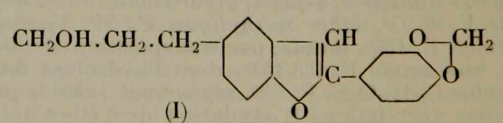
(Anglais). Y. MENAGER.

Les constituants de Didymocarpus pedicellata, II. Etude comparative de la constitution de la pédicine, de l'isopédicine, de la pédicinine et de la pédicelline ; SHARMA V. et SIDDIQUI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16,** 1-8). — La méthylation de la pédicine donne la pédicelline $C_{20}H_{22}O_6$, F. 98° ; la déméthylation de la pédicelline, de la pédicine de la pédicinine fournit la *des-pédicelline* $C_{15}H_{12}O_6$, aiguilles jaune pâle, F. 255-256° (déc.), *phénylhydrazone*, F. 196°. La pédicine, traitée par Br conduit à la pédicinine et à la *dibromopédicinine* $C_{16}H_{12}O_6Br_2$, F. 180° (déc.) ; *dibromobenzoyl-pédicine*, F. 170° (déc.) ; *dibromopédicelline*, F. 132° ; *phénylhydrazone de la pédicelline*, F. 133-135° ; NO_3H réagissant sur la pédicelline donne la *méthyl-pédicinine* $C_{17}H_{14}O_6$, F. 110° ; l'isopédicine se transforme en pédicine sous l'action de HONa ; l'oxydation permanganique de la pédicine donne du benzaldéhyde et de la pédicinine ; la réduction de la pédicine fournit le dihydrodérivé $C_{18}H_{20}O_6$, F. 120-121°. Ces faits conduisent à attribuer les constitutions suivantes : la pédicelline est la *pentaméthoxy-2.3.4.5.6-chalcone* ; la pédicinine, la *dihydroxy-5.6-triméthoxy-2.3.4-chalcone*, la pédicine est la *trihydroxy-3.5.6-méthoxy-4-benzal-coumaranone* et l'isopédicine est l'*hydroxy-5-triméthoxy-2.3.4-benzylcoumaranone*. M. GRANDPERRIN.

Sur un nouveau procédé de synthèse générale pour la préparation des phényl-2-coumarones et sur la synthèse de l'égonol ; KAWAI S., NAKAMURA T. et SUGIYAMA N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72,** 1146-1154). — Le rendement en phényl-2-coumarone, par la synthèse de Stoermer (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, **36,** 3979), est très amélioré en effectuant la réaction en plusieurs stades : on condense l'aldéhyde salicylique avec l'α-bromophénylacétate d'éthyle, par CO_3K_2, en *oxy-3-phényl-2-coumarane-carbonate-2 d'éthyle*, F. 116° (Rendement 90 0/0 de la théorie), dont l'*acide* libre, déc. à 99,5°, est décarboxylé dans la quinoléine bouillante en *phényl-2-coumarone*, F. 120°, avec un rendement de 84,8 0/0. La condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'α-*chloro-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-acétate d'éthyle*, Eb_{12} = 176-177°, fournit l'*oxy-3-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-2-coumarane-carbonate-2 d'éthyle*, F. 146°, dont l'*acide* libre, déc. à 177°, est décarboxylé en *(méthylènedioxy-3.4-phényl)-2-coumarone*, F. 102-102°,5. L'alcool dihydroconiférylique est transformé en *éther allylique*, Eb_{10} = 195-198°, qui est transposé à 236-240° en *allyl-6-(ω-oxy-n-propyl)-gayacol*, Eb_{10} = 193-195°, puis par HOK en *propényl-6-(ω-oxy-n-propyl)-gayacol*, Eb_{10} = 209-211°, *bis-p-nitrobenzoate*, F. 148-149° ; l'ozonolyse de ce propényl-6- donne l'*aldéhyde styraxinolique* :

$C_6H_2(CHO)^{(1)}(OH)^{(2)}(OCH_3)^{(3)}CH_2.CH_2.CH_2OH^{(5)}$,

sirupeuse, *phénylhydrazone*, F. 152-152°,5, *dérivé ω-acétoxy*, F. 89° ; la condensation de cet aldéhyde avec l'α-chloro-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-acétate d'éthyle, suivie de décarboxylation, fournit l'*égonol* (I) F. 117°,

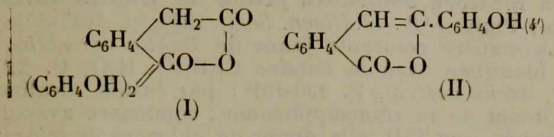


(I)

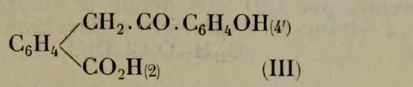
dérivé acétylé, F. 107°. P. CARRÉ.

Sur l'homophtaléine du phénol ; BUU-HOÏ (*C. R.*, 1939, **209,** 321-324). — La déshydratation de l'anhydride homophtalique par Cl_4Zn à chaud donne un produit signalé par Kaufmann (*Z. angew. Chem.*, 1927, **40,** 831) comme étant une *phénolhomophtaléine* (I), mais qui est en réalité la *parahydroxyphényl-3-isocoumarine* (II) (F. 227°, soluble dans les alcalis avec coloration jaune, *dérivé acétylé* F. 161°). Ce corps résulte de la cyclisation de la forme énolique de l'*acide hydroxy-4'-désoxybenzoïne-o-carbonique* (III), formé d'abord dans la réaction, et qu'on obtient aussi par condensation de l'acide homophtalique avec SO_4H_2 concentré (prismes incolores, F. 211° avec cyclisation). $NH_2.NH_2$ donne avec (II) ou (III) l'*homophtalazone* (IV) [F. 243° (déc.)], NH^2OH, la *lactazone* (V) (F. 258°). La *phénol-*

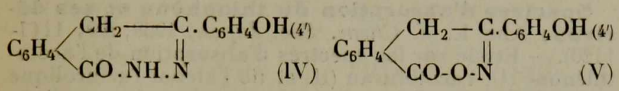
homophtaléine (I) de Kaufmann ne se forme en réalité que tout à fait accessoirement et en quantité infime (poudre incolore, F. 160-170°, de propriétés tout à fait analogues à celles de la phénolphtaléine).



(I) (II)



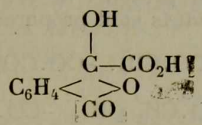
(III)



(IV) (V)

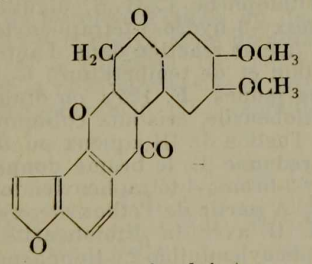
Y. MENAGER.

Structure et spectre d'absorption de l'acide phtalonique; Buu-Hoï et Lin-Chekin (*C. R.*, 1939, **209**, 346-348). — La méthode déjà employée pour l'acide phtalaldéhydique (*Ibid.*, 1939, **209**, 221) a été appliquée à l'acide phtalonique. Les mesures spectrales faites sur l'acide solide cristallisé et sur ses solutions aqueuses ou éthérées montrent une absorption ultraviolette analogue à celle que donne l'acide phtalide-3-carbonique, d'où il résulte que la forme principalement existante est la forme oxylactonique.



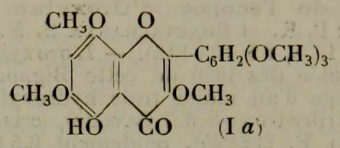
Y. MENAGER.

Nouveaux constituants de la racine de Derris III,; Meijer Th. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 1119-1123). — En traitant la derride par HOK alcoolique, on obtient de l'acide hydroxy-4-coumarone-carboxylique-5 F. 214° (décomposition). La derridénone a été oxydée par H_2O_2 en milieu alcalin et parmi les produits de dégradation, on a isolé l'acide furan-dicarboxylique-2.3 F. 223° (décomposition). Parmi les produits obtenus en oxydant la déhydroderride par MnO_4K dans l'acétone, on a isolé les acides rissique et hydroxy-2-diméthoxy-4.5-benzoïque. Tous ces résultats montrent que la constitution de la derride est expliquée de la façon la plus satisfaisante par la formule suivante :

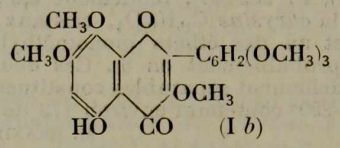


(Anglais.) M. MARQUIS.

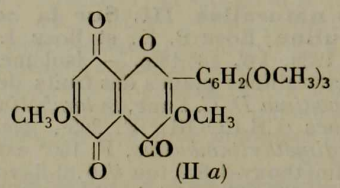
Flavones naturelles. I. Constitution de la gardénine; Bose P. K. et Nath R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 139-148). — La gardénine est une matière colorante jaune présente dans la résine des bourgeons de Gardenia lucida. Elle a été extraite et purifiée, cristaux, F. 161-162°, formule brute $C_{21}H_{22}O_9$ pour une nouvelle étude de ses réactions chimiques. L'acétylation donne l'acétylgardénine, aiguilles jaune pâle, F. 136°. L'hydrolyse par HOK alcoolique donne d'une part l'acide triméthylgallique, F. 165-166°, et d'autre part un sel dipotassique rouge foncé qui, traité par ClH, donne un acide cristallisé brun chocolat, F. 158-160°, réduit par SO_2 en tétrahydroxy-ω-méthoxyacétophénone, aiguilles jaunes, F. 175-176°. L'action de NO_3H sur la gardénine donne la gardéninone $C_{20}H_{18}O_9$, cristaux oranges, F. 222-224° dont l'oxydation plus poussée par NO_3H conduit au nitro-1-triméthoxy-3.4.5-benzène, cristaux incolores, F. 96-97°, qu'on obtient également dans l'oxydation nitrique de l'acide triméthylgallique. Un contact encore plus prolongé avec NO_3H aboutit à la formation de dinitro-1.2-triméthoxy-3.4.5-benzène, cristaux incolores, F. 116-117°. La réduction de la gardéninone par SO_2 fournit le gardéninol $C_{20}H_{20}O_9$, aiguilles jaunes, F. 184-185° ; dérivé diacétylé, cristaux



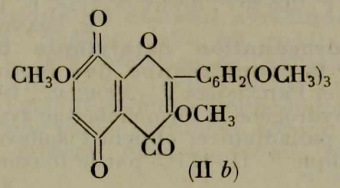
(I *a*)



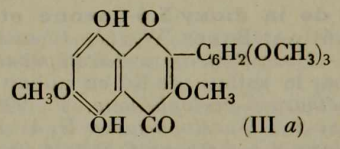
(I *b*)



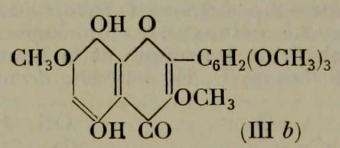
(II *a*)



(II *b*)



(III *a*)



(III *b*)

incolores F. 146-147°. Enfin la gardénine donne avec $SO_4(CH_3)_2$ un dérivé méthylé jaune pâle, F. 102°, et un produit de condensation rouge avec Cl_4Sn. Toutes ces réactions assignent sans doute possible à la gardénine, à la gardéninone et au gardéninol respectivement les formules (I), (II) et (III), *a* ou *b*. (Anglais.) Y. MENAGER.

Synthèse de coumarines à partir de cétones o-hydroxyarylalcoylées. I; Chakravarti D. et Majumdar B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 136-138). — En déshydratant le produit de condensation des *o*-méthoxyarylalcoylcétones avec les esters gras α-halogénés, on obtient un ester non saturé qui donne facilement des coumarines sous l'action de SO_4H_2 ou de IH. 1° La méthoxy-2-chloro-5-phényléthylcétone condensée avec l'α-bromopropionate d'éthyle a donné l'α-méthyl-β-éthyl-β-hydroxy-β-(méthoxy-2-chloro-5)-phénylpropionate

d'éthyle, aiguilles incolores, F. 71°, déshydraté par $SOCl_2$ en méthoxy-2-chloro-5-α-méthyl-β-éthylcinnamate d'éthyle, huile incolore, Eb_6 : 163°, donnant par chauffage avec IH la méthyl-3-éthyl-4-chloro-6-coumarine $C_{12}H_{11}O_2Cl$, aiguilles incolores, F. 94°. 2° La méthoxy-2-chloro-5-méthyl-4-phényléthylcétone condensée avec l'α-bromopropionate d'éthyle a donné de même un ester, Eb_5 : 170°, qu'on a converti en un ester non saturé, Eb_5 : 165°, qui, chauffé avec IH, a fourni la diméthyl-3.7-éthyl-4-chloro-6-coumarine $C_{13}H_{13}O_2Cl$, aiguilles incolores F. 121°. (Anglais.) Y. MENAGER.

Flavones naturelles. II. Sur les matières colorantes de l'écorce d'Oroxylum indicum, Vent; Bose P. K. et Bhattacharya S. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 311-316). — L'oroxyline, matière colorante isolée dès 1890 de cette Bignoniacée n'est qu'un mélange d'au moins trois hydroxyflavones : la *baicaléine* (trihydroxy-5.6.7-flavone), cristaux jaune-brun (alcool), F. 262-265°, rendement 0,5 0/0 à partir de l'écorce ; la *chrysine* $C_{15}H_{10}O_4$, cristaux jaune pâle, F. 274-275° et un des éthers monométhyliques de la baicaléine (probablement en 6). Ces deux dernières flavones difficilement séparables constituent l'« *oroxylol* », F. 227-230° contenant environ 1/3 de chrysine.

M. GRANDPERRIN.

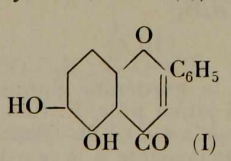
Flavones naturelles. III. Sur la constitution de la tambuline; Bose P. K. et Bose J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 183-188). — Isolement de deux substances cristallines jaunes des fruits de *Xanthoxylum acanthopodium D. C.* l'une, la *tambuline*, $C_{18}H_{16}O_7$, plaques jaunes (CH_3COOH), F. 205°, *dérivé acétylé*, F. 160-161° ; *diméthyltambuline*, F. 160° est une dihydroxy-5.7-triméthoxy-3.8.4 (ou 4'.6.8)-flavone. L'autre, le *tambulol*, F. 265-267°, *dérivé acétylé*, F. 120°.

M. GRANDPERRIN.

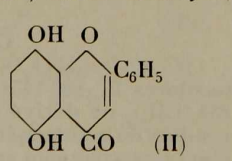
Sur l'hydrogénation catalytique des isoflavones. Sur la connaissance des isoflavones, I; Wessely F. et Prillinger F. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 197-200). — On hydrogène la formononétine synthétique en présence de palladium et obtient l'isoflavone F. 160°, éther méthylique F. 116-117°,5 par le diazométhane.

H. WAHL.

Synthèse de la dioxy-5.6-flavone et structure de la primétine; Baker W. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 956-961). — L'*oxy-2-méthoxy-6-acétophénone*, F. 60°, est oxydée par le sulfate de K, en milieu alcalin, en *dioxy-2.5-méthoxy-6-acétophénone*, F. 90°, méthylée en *triméthoxy-2.3.6-acétophénone*, F. 41°,5, benzoylée en *dibenzoyloxy-2.5-méthoxy-6-acétophénone*, F. 151-152°. La dioxy-2.5-méthoxy-6-acétophénone est condensée avec l'anhydride benzoïque et le benzoate de Na en *dioxy-5.6-flavone* (I), F. 189-190°, *dérivé diacétylé*,



(I)



(II)

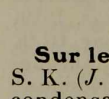
F. 164°. L'*oxy-2-diméthoxy-5.6-acétophénone*, Eb_{22} : 162-163° est transformée, par action de NH_2Na sur son *dérivé benzoylé*, F. 87°, en *oxy-2-diméthoxy-5.6-dibenzoylméthane*, F. 87°, lequel est cyclisé, dans l'acide acétique + acétate de Na anhydre, en *diméthoxy-5.6-flavone*, F. 196°, déméthylée par BrH en (I), et par Cl_3Al en *oxy-5-méthoxy-6-flavone*, F. 128-129°, *dérivé acétylé*, F. 149° ; (I) diffère de la primétine qui n'est donc pas la dioxy-5.6-flavone comme on l'avait admis ; la structure dioxy-7.8, étant d'autre part éliminée, la primétine doit être la *dioxy-5.8-flavone* (II). L'éther méthylique-1 du pyrogallol est condensé avec l'acide acétique, par Cl_2Zn, en *dioxy-2.3-méthoxy-4-acétophénone*, laquelle est transformée par l'anhydride benzoïque + benzoate de Na en *oxy-8-méthoxy-7-flavone*, F. 227°, *diméthoxy-7.8-flavone*, F. 150°. P. CARRÉ.

La matière colorante jaune de Dahlia variabilis; Price J. R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1017-1018). — La matière colorante jaune de *Dahlia variabilis* a été identifiée avec la *butéine* $C_{15}H_{12}O_5.H_2O$, F. 210-212°, *dérivé acétylé*, F. 130-131° ; par fusion alcaline, elle donne de la résacétophénone ; condensée avec la résorcine, par ClH elle donne le *chlorure de trioxy-7.2'.4'-(dioxy-3''.4''-phényl)-4-flavylium* :

$C_{21}H_{15}O_6Cl.H_2O$. P. CARRÉ.

Spectres d'absorption du thiophène et ses dérivés; Abe L. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1117-1120). — Etude sur les spectres d'absorption de l'acétothiénone (I), l'acétofuran (II) et de l'alcool furfurolique en solution alcoolique. On remarque la présence d'une bande d'absorption due au groupe >C=O à 266 mμ pour (I) et à 267 mμ pour (II). L'alcool furfurolique soigneusement purifié n'a pas de bande dans la région ultra-violette. K. YAMASAKI.

Recherches dans le groupe du sélénophène. IV. Introduction de la chaîne dans le noyau du sélénophène; Umezawa S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 155-160). — On peut introduire le groupe dans le noyau du sélénophène par sa condensation avec le chlorure d'acide en présence de tétrachlorure d'étain. Les composés suivants sont préparés :



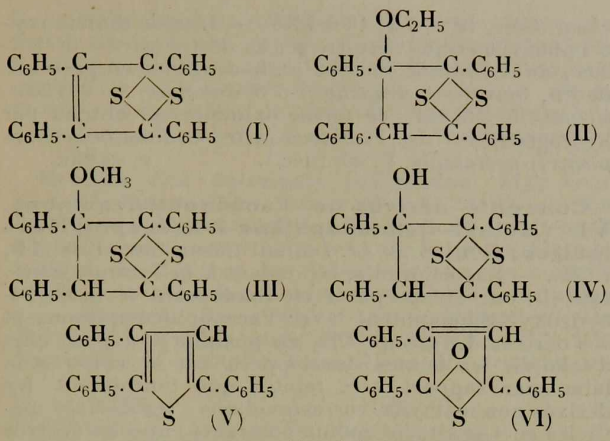
R=CO.CH_3, -CO.COOH, -COOH,

-CO.CH_2.CH_3, -CO.C_6H_5,

-CO.CH=CH.C_6H_5

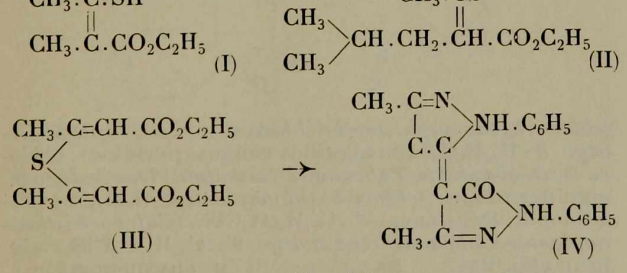
(Allemand.) K. YAMASAKI.

Sur les thioaldéhydes et les thiocétones; Mitra S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 59-64). — L'autocondensation de certains alcools α-cétoniques suivie d'un réarrangement interne en atmosphère de SH_2 a permis de réaliser la synthèse d'endothiothiophènes et de thiophènes. Une autre synthèse de thiophène a consisté à appliquer la même réaction à des γ-dicétones non saturées. Tétraphénylendothio-2.5-thiophène (I) (SH_2 sur benzoïne en solution ClH alcoolique) $C_{28}H_{20}S_2$, aiguilles incolores soyeuses, F. 195° ; dérivé tétrabromé, aiguilles vert foncé, F. 139° ; l'action de IH sur (I) donne le tétraphénylthiophène $C_{28}H_{20}S$, aiguilles incolores, F. 184°. Ethoxy-3-hydro-4-tétraphénylendothio-2.5-thiophène (II) (même réaction dans d'autres conditions de concentration et de température) $C_{30}H_{26}OS_2$, cristaux cubiques jaunes, F. 126° ; on obtient en même temps du dithiobenzile, cristaux cubiques jaune verdâtre, F. 97° ; l'action de IH aqueux ou de ClH alcoolique sur (II) redonne (I) ; le brome donne le tétrabromure d'éthoxy-3-bromo-4-tétraphénylendothio-2.5-thiophène, F. 178°. A partir de l'éthoxydeoxybenzoïne, on obtient (I) et (II) avec du dithiobenzile. Méthoxy-3-hydro-4-tétraphénylendothio-2.5-thiophène (III) (SH_2 sur méthoxydeoxybenzoïne en solution ClH méthylique) $C_{29}H_{24}OS_2$, aiguilles jaunes, F. 195°. Hydroxy-3-hydro-4-tétraphénylendoxy-2.5-thiophène (IV) (SH_2 sur benzoïne en solution ClH méthylique) $C_{28}H_{22}O_2S$, cristaux cubiques jaunes, F. 165° ; il donne par IH aqueux le tétraphénylthiophène. Tétraphénylfurane (SH_2 sur dibenzoylstylbène en solution ClH alcoolique) $C_{28}H_{20}O$, paillettes incolores, F. 174°. Phényl-2.4.5-thiophène (V) (SH_2 sur dibenzoylstyrène en solution ClH alcoolique) $C_{22}H_{16}S$, paillettes jaunes, F. 198° ; on obtient en même temps l'endoxydérivé (VI) $C_{23}H_{16}OS$, cristaux cubiques jaunes, F. 157°.



(Anglais.) Y. MENAGER.

Esters thiocétoniques. V; MITRA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 30-36). — En faisant agir SH_2 sur les esters β-cétoniques oxygénés correspondants en solution alcoolique saturée de ClH, l'auteur a préparé plusieurs esters thio-β-cétoniques, liquides de coulenr rose foncant à chaud, donnant une coloration violette avec Cl_3Fe et décomposés à température ordinaire par la phénylhydrazine avec dégagement de SH_2. Thioacétylmalonate d'éthyle, Eb_4 : 120°, donnant avec la phénylhydrazine la phényl-1-méthyl-3-carbéthoxy-4-céto-5-pyrazolone, aiguilles incolores, F. 121-122°; méthylthioacétylacétate d'éthyle (I), Eb_{10} : 95° et méthyldithioacétylacétate diéthylique, Eb_6 : 180°; isobutylthioacétylacétate d'éthyle (II), Eb_5 : 122°. Ces esters thioacétiques réagissent violemment sur Na métallique avec dégagement de H_2 et peuvent être alcoylés par l'intermédiaire de ce dérivé sodé. β-méthylmercapto-α-méthylcrotonate d'éthyle (action de $SO_4(CH_3)_2$ sur le dérivé sodé du méthyltioacétylacétate d'éthyle), Eb_{750} : 225°; β-éthylmercapto-α-méthylcrotonate d'éthyle (action de IC_2H_5 sur le même dérivé), huile, Eb_7 : 220°; β-méthylcarbéthoxymercapto-α-méthylcrotonate d'éthyle (action de $CH_2Cl.CO_2C_2H_5$ sur le même dérivé), huile Eb_6 : 160°; β-méthylmercaptoglutaconate d'éthyle (action de $SO_4(CH_3)_2$ sur le dérivé sodé du thioacétone-dicarboxylate d'éthyle), huile, Eb_6 : 135°; β-méthylcarbéthoxymercaptoglutaconate d'éthyle (action de $CH_2Cl.CO_2C_2H_5$ sur le même dérivé), huile, Eb_6 : 170°; β-acétylmercaptoglutaconate (action de l'anhydride acétique en présence de pyridine sur le même ester), Eb_9: 150°. Enfin l'action du tétrolate d'éthyle ou du β-chlorocrotonate d'éthyle sur le dérivé sodé du thioacétylacétate d'éthyle a fourni le composé (III), huile, Eb_{12} : 155°, qui donne avec la phénylhydrazine la phényl-1-méthyl-3-céto-9-déhydropyrazolone (IV), aiguilles incolores, F. 320° (déc.).



(Anglais.) Y. MENAGER.

Esters thiocétoniques. VI; MITRA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 129-132). — En condensant des aldéhydes grasses ou aromatiques avec les esters β-thiocétoniques en solution alcoolique saturée de ClH, on obtient des β-trithioaldéhydes. L'auteur propose le mécanisme suivant : l'ester réagit sous forme de thiol sur l'aldéhyde en donnant d'abord un composé d'addition hydroxysulfuré instable, hydrolysé en présence d'acide minéral avec formation d'hydroxymercaptan, dont 3 molécules se condensent avec perte d'eau pour aboutir au trithioaldéhyde stable. β-trithiobenzaldéhyde $(C_7H_6S)_3$, aiguilles, F. 226°. β-trithioanisaldéhyde $(C_3H_8OS)_3$, aig., F. 186°. β-trithiovanilline $(C_8H_8O_2S)_3$, aiguilles, F. 220°. β-trithioformaldéhyde $(CH_2S)_3$, aiguilles incolores, F. 218°. Trithioformaldéhyde du β-méthylméthoxymercapto-β-méthylcrotonate, F. 218°.

(Anglais.) Y. MENAGER.

Spectres d'absorption du thiophène et de ses homologues; BARCHEWITZ P. et GARACH J. (*C. R.*, 1939, **208**, 2071-2072). — Les spectres du thiophène, de ses dérivés méthylés en α, α-α', β, α-β et α-β', du thionaphtène et du sulfure d'allyle, ont été étudiés à l'aide d'un spectrographe enregistreur à cellule photoélectrique, entre 0,6 μ et 1 μ. La note donne la position des principales bandes et l'interprétation des résultats.

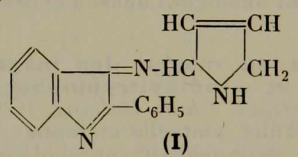
Y. MENAGER.

Recherches sur les isonitroso-pyrroles. Produits de transformation du nitroso-3-diméthyl-2.5-pyrrole; AJELLO T. et CUSMANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 207-214). — En soumettant le sel de Na de l'isonitroso-3-diméthyl-2.5-pyrrole à l'action des acides, il se forme l'α-méthyl-γ-acétylisoxyazole. Cette même transformation se produit par la seule action de H_2O sur le sel de Na précédent, ce qui montre que cette réaction consiste en un simple processus hydrolytique,

M. MARQUIS.

Sur le mécanisme de transformation de l'anneau pyrrolique en anneau pyridique; ODDO B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 10-14). — L'auteur montre que la transformation de l'anneau pyrrolique en anneau pyridique par l'action de divers réactifs ne se fait pas à l'aide de produits intermédiaires substitués en position β du noyau pyrrolique comme on l'admettait jusqu'à présent, mais au moyen de composés α-substitués. M. MARQUIS.

Recherches sur la constitution du noir de nitrosopyrrole I; ILLARI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 31-40). — En faisant réagir l'α-phényl-β-isonitrosoindole avec le pyrrole en solution acétique, on obtient l'*éther α-pyrrolinique de l'α-phényl-β-isonitroso-indole* **(I)** $C_{18}H_{15}N_3O$ F. 265° (décomposition) de nature fortement basique qui, oxydé par le mélange de Beckmann, donne de la maléinimide et de l'acide benzoyl-anthranilique. Etant donnée la grande analogie existant entre les isonitrosoindoles et les isonitrosopyrroles, on peut admettre que la réaction étudiée apporte une preuve expérimentale à l'hypothèse d'Angeli que le « noir de nitrosopyrrole » est constitué par des noyaux pyrroliques liés entre eux au moyen du groupement nitrosyle.



M. MARQUIS.

Absorption de la lumière de courtes ondes par l'indirubine et l'indigotine; CHOLEWINSKI J. et MARCHLEWSKI L. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 56-58). — L'indirubine présente en solution alcoolique un spectre d'absorption avec des maxima sur 2415, 2900 et 3635 Å (log ε = 4.04 ; 4,21 et 3,64) et des minima sur 2290, 2609, 3380 et 4250 Å. L'indigotine en solution chloroformique

présente un maximum net sur 2885 Å (log ε = 4,25) et un minimun sur 2630 Å. P. REISS.

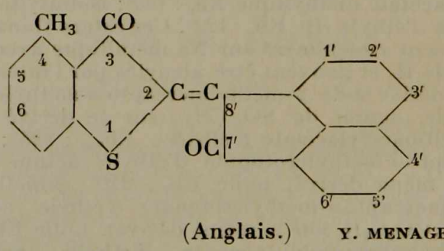
Sur les propriétés acides de quelques pyrrols; DEZELIC M. et BELIA B. (*Ann. Chem.*, 1938, **535**, 291). — Le pyrrol non substitué et quelques-uns de ses dérivés n'ont aucune affinité pour les acides. Par contre, des mesures de viscosité effectuées sur le mélange : pyrrol + base prouvent, grâce à l'existence d'un maximum de la courbe de viscosité, qu'il y a combinaison entre le pyrrol et cette base. Ceci a été confirmé par un dégagement de chaleur et a été vérifié sur les mélanges : 1° pyrrol + benzylamine ou β-picoline, ou quinaldine ou triéthylamine. 2° 2-4-diméthylpyrrol + benzylamine ou pipéridine ou nicotine. 3° 2.4-diméthyl-3-éthyl-pyrrol + pipéridine ou nicotine. On obtiendrait ainsi des combinaisons moléculaires où le pyrrol et la base seraient dans la proportion 1 : 1 ou 1 : 2 ou 2 : 1. Les mélanges de ces pyrrols avec l'aniline, la diméthylamine, la phénylhydrazine ne fournissent aucune combinaison. La structure des pyrrols non substitués à propriétés acides serait sans doute « aromatique » tandis que les pyrrols polyalcoylés et dihydrogénés basiques auraient une structure « oléfinique ». Les propriétés acides neutres ou basiques dépendraient ainsi des substituants. M. GARRY.

Synthèse de la pyrroquinoléine-5.6 et de quelques dérivés. Sur les alcaloïdes de la strychnine XX ; WIELAND H. et HORNER L. (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 89). — En vue de connaître la structure de la vomipyrine que l'on pensait être la diéthyl-7.11-pyrroquinoléine I on a préparé l'homologue inférieur, la pyrroquinoléine-5.6 II. Pour cela, la nitro-6-quinoléine réduite en amino-6-quinoléine est diazotée en hydrazino-6-quinoléine. Le chlorhydrate de cette base chauffé avec l'acide pyruvique fournit la *quinolylhydrazone-6 de l'acide pyruvique* F. 182°, $C_{12}H_{11}O_2N_3HCl$ que l'on cyclise par l'intermédiaire de son ester en *pyrroquinoléine-5.6* II $C_{11}H_8N_2$, F. 165°, *chlorhydrate* F. 273°. Par réduction II fournit la *tétrahydropyrroquinoléine*. *chlorhydrate* $C_{11}H_{12}N_2HCl$, F. 273°. En vue d'obtenir le dérivé I, la nitro-4-éthylaniline-5 fut chauffée avec l'acide arsénique, la glycérine et SO_4H_2, on obt. la *nitro-6-éthylquinoléine-7* $C_{11}H_{10}O_2N_2$, F. 86° réduite en *amino-6-éthylquinoléine-7* $C_{11}H_{12}N_2$ F. 109-111°. III dont la constitution fut établie par transformation en éthylquinoléine-7 que l'on oxyde en acide quinoléine-carbonique-7. Le composé III fournit par diazotation l'hydrazino-6-éthylquinoléine-7 condensée avec l'acide α-cétovalérianique et cyclisée enfin en *diéthyl-7.11-pyrroquinoléine* $C_{15}H_{16}N_2$, F. 195°. Mais la vomipyrine fond à 105° ; son spectre d'absorption semblable à celui du dérivé I et II permet de rapprocher sa constitution de celles de ces 2 dérivés. Les mêmes synthèses permettent de préparer l'*éthyl-7-pyrroquinoléine* $C_{13}H_{12}N_2$, F. 145° et l'*éthyl-11-pyrroquinoléine* $C_{13}H_{12}N_2$, F. 168°, à partir de l'hydrazino-6-éthylquinoléine-7 ou de l'hydrazino-6-quinoléine. Leurs propriétés sont analogues aussi à celles de la vomipyrine. M. GARRY.

Synthèses au moyen des magnésylindoles : tryptophol et α-méthyltryptophol ; ODDO B. et CAMBIERI F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 19-24). — Description d'une nouvelle méthode de synthèse du tryptophol et de l'α-méthyltryptophol basée sur l'action de l'oxyde d'éthylène, respectivement, sur les dérivés magnésiens de l'indole et de l'α-méthyl-indole. Le tryptophol et l'α-méthyltryptophol donnent avec le trinitro-2.4.6-toluène des produits d'addition fondant respectivement à 72°,5 et 91-92°. M. MARQUIS.

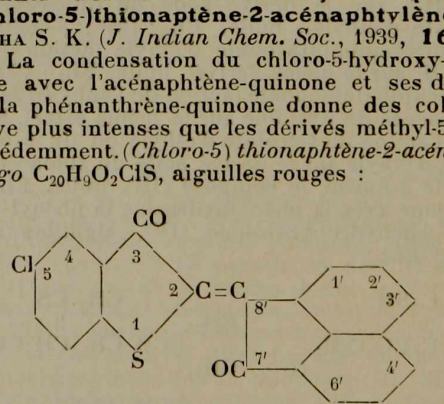
Préparation commode d'oxy- et d'alcoyloxy-oxindoles ; HAHN G. et SCHULTZ H. J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1308-1313). — L'acide diméthoxy-3.4-phénylacétique est nitré en un *dérivé nitré-6*, F. 207-208°, dont l'*amide*, F. 224-225°, hydrogénée en présence de Pb, fournit le *diméthoxy-5.6-oxindole*, F. 204-205°, *oxime*, F. 213-214° ; le même oxindole est obtenu par hydrogénation de l'*α-chloro-(nitro-6-diméthoxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 86° (déc.). P. CAERÉ.

Colorants dérivés de l'acénaphtènequinone. VI. (Méthyl-4)-thionaphtène-2-acénaphtylène-indigos ; GUHA S. K. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1938, **15**, 20-26). — Les colorants, répondant à la formule générale (I), ont été préparés en condensant le méthyl-4-hydroxy-3-thionaphtène avec l'acénaphtènequinone et ses dérivés. Le groupe CH_3 en position 4 a pour effet d'éclaircir les teintes développées sur le coton et la laine par rapport aux teintes que fournissent les dérivés non méthylés correspondants ; les dérivés méthylés en 4 se situent comme colorants entre les dérivés méthylés en 6 et les dérivés méthylés en 5, ceux-ci donnant la teinte la plus foncée. L'article donne les reproductions photographiques des spectres des colorants de ces trois séries avec le repérage des maxima d'absorption. (Méthyl-4)-thionaphtène-2-A, F. 263°, maximum à 4735 Å, teignant la laine et le coton en rouge vermillon. (Méthyl-4)-thionaphtène-2.8'-(chloro-3')-A, F. 270-271°, maximum à 4750 Å, teignant la laine et le coton en rouge. (Méthyl-4)-thionaphtène-2.8'-(bromo-3')-A, F. 260°, maximum à 4800 Å, teignant la laine et le coton en rouge. (Méthyl-4)-thionaphtène-2.8'-(méthoxy-1')-A, F. > 305°, maximum à 4810 Å, teignant la laine en rouge foncé et le coton en rose pâle.



(Anglais.) Y. MENAGER.

Colorants dérivés de l'acénaphtènequinone. VII. (Chloro-5-)thionaptène-2-acénaphtylène-indigos ; GUHA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 127-130). — La condensation du chloro-5-hydroxy-3-thionaphtène avec l'acénaphtène-quinone et ses dérivés, et avec la phénanthrène-quinone donne des colorants pour cuve plus intenses que les dérivés méthyl-5 obtenus précédemment. *(Chloro-5) thionaphtène-2-acénaphtylèneindigo* $C_{20}H_9O_2ClS$, aiguilles rouges :

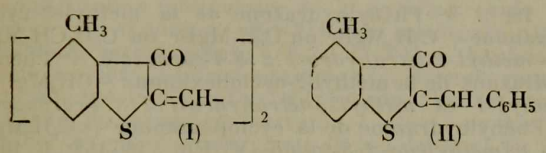


(chloro-5)-thionaphtène-2-(chloro-3')-acénaphtylène-indigo-8', $C_{20}H_8O_2Cl_2S$, aiguilles rouges (pyridine) ; *(chloro-5)-thionaphtène-2-(bromo-3')-acénaphtylène-indigo-8'*, aiguilles rouges ; *(chloro-5)-thionaphtène-2-(méthoxy-1')-acénaphtylène-indigo-8'* $C_{21}H_{11}O_3ClS$. *(Chloro-5)-thionaphtène-2 phénanthrène-indigo-9'* $C_{22}H_{11}O_2ClS$, aig. brun chocolat. M. GRANDPERRIN.

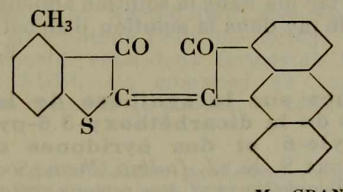
Sur la préparation du méthyl-7-hydroxy-3-thionaphtène et sa condensation avec l'isatine; GUHA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 219-222).—

Le méthyl-7-hydroxy-3-thionaphtène est obtenu par action de P_2O_5 sur l'acide *o*-méthylphénylglycolique, F. 68-69 ;° condensé avec l'isatine il donne l'*indole-3-méthyl-7')-thionaphténo-2'-indigo*, aiguilles rouges F. 314° ; comparaison de ses propriétés colorantes avec ses isomères (méthyl-4'.5' et 6'). M. GRANDPERRIN.

Etudes des colorants indigoïdes. III; GUHA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 359-364). — Les dérivés du bis-thionaphtène-2-indigo et du benzylidène-thionaphtène méthylés un 4 sur le noyau thionaphténique développent sur laine et coton des couleurs voisines de celles fournies par les méthyl-5 ou 6 quoique plus intenses. *Bis-(méthyl-4-thionaphtène)-2-éthylène indigo* (I), aiguilles rouge sombre (toluène), F.>312° ; *benzylidène-2-méthyl-4-thionaphtène* (II), cristaux rec-

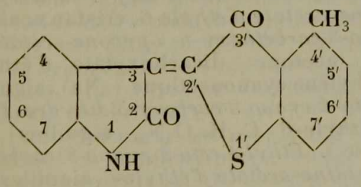


tangulaires jaunes (alcool dilué), F. 132° ; *p-nitro-benzylidène-2-méthyl-4-thionaphtène*, petites aiguilles orange (CH_3COOH), F. 273° ; *p-diméthylaminobenzylidène-2-méthyl-4-thionaphtène*, cristaux très brillants (CH_3COOH dilué), F. 202° : *bis-thionaphtène-2-éthylène-indigo* plaques rectangulaires (nitrobenzène) F. 303° (déc.) ; *méthyl 4-thionaphtène-acéanthrylène-indigo* (III), aiguilles brun foncé (nitrobenzène), F. > 305° ; *méthyl-6-thionaphtène-acéanthrylène-indigo*, aiguilles rouge brun (xylène).



M. GRANDPERRIN.

Colorants indigoïdes pour cuve, des séries de l'isatine. III. Indole-3-(méthyl-4'')-thionaphtène-2'-indigos; GUHA S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 501-508). — Préparation de l'indole-3-méthyl-4')-thionaphtène-2' indigo et des dérivés de substitution et comparaison, au point de vue tinctorial de ces produits; l'effet des groupements méthyle en 4.4', 5.5' et 6.6' est le même que dans les séries précédemment étudiées. *Indole-3-(méthyl-4')-thionaphtène-2' indigo* $C_{17}H_{11}O_2NS$, aiguilles rouges; *(chloro-5)-indole-3-(méthyl-4)-2'-thionaphtène indigo* :



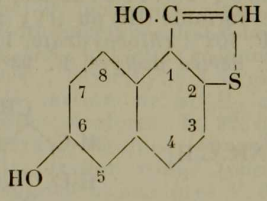
$C_{17}H_{10}O_2NClS$, aiguilles rouges; *(bromo-5)-indole-3-(méthyl-4')-thionaphtène-2' indigo* $C_{17}H_{10}O_2NBrS$; *(bromo-5-nitro-7)-indole-3-(méthyl 4')-thionaphtène-2' indigo* $C_{17}H_9O_4N_2BrS$, petites aiguilles (pyridine); *dinitro-5.7-indole-3-(méthyl-4')-thionaphtène-2' indigo* $C_{17}H_9O_6N_3S$, cristaux rectangulaires (nitrobenzène); *dinitro-5.7-indole-3-thionaphtène-2' indigo* $C_{16}H_7O_6N_3S$, fines aiguilles rouges (nitrobenzène) F.>305°.

M. GRANDPERRIN.

La di-résorcine-isatine (tétroxy-diphényloxindole) et quelques-uns de ses dérivés; BURES E. et HRABOVA J. (*Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie*, 1939, **11**, 39-46). — En condensant l'isatine avec la résorcine en présence de Cl_2Zn à 115-120°, on obtient la *di-résorcine-isatine* matière amorphe rosâtre brunissant sans fondre vers 250°. Elle donne avec Li, K et Na des sels qui sont des poudres amorphes rouge brun. Les dérivés suivants de la di-résorcine-isatine ont été préparés : *dérivé dibromé*, poudre amorphe brunissant sans fondre vers 250° ; *dérivé tétrabromé*, matière amorphe rouge foncé brunissant sans fondre vers 280° ; *dérivé diiodé*, poudre brun foncé sans point de fusion, *dérivé octochloré* matière amorphe rose, infusible, *dérivé disulfoné du dérivé tétrabromé*, masse amorphe rouge; *dérivé antimonieux* $(C_{19}H_{10}CONH.O_4)_3Sb_4$, poudre amorphe violet clair; *dérivé antimonieux dibromé* : $(C_{19}H_{18}Br_2CONHO_4)_3Sb_4$ masse amorphe, violette; *dérivé antimonieux tétrabromé* $(C_{19}H_6Br_4CONHO_4)_3Sb_4$ corps amorphe rouge ; *dérivé antimonieux diiodé* $C_{19}H_8I_2CONHO_4)_3Sb_4$ matière amorphe rouge clair. (Français.) M. MARQUIS.

Sur l'indigo IV. Diéthoxyoxalylindigo et l'isomérie géométrique de l'indigo; VAN ALPHEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 378-386). — En traitant l'indigo par le chlorure d'éthoxalyle dissous dans la pyridine, on obtient le *diéthoxyoxalyl-1-1'-indigo*, cristaux rouges se décomposant à 163°. En chauffant sa solution alcoolique ou en la traitant par NH_3 ou l'aniline, ce composé est transformé immédiatement en oxalylindigo jaune. *Diéthoxyoxalyl-1.1'-indigo-dianile* s'obtient par l'action du chlorure d'éthoxalyle sur l'indigo-dianile en solution pyridinique; il se décompose à 125° environ. *Oxalyl-1.1'-indigo-dianile* (action du chlorure d'oxalyle sur l'indigo-dianile), poudre cristalline violette ne fondant pas à 250°. (Anglais.) M. MARQUIS.

Sur les colorants thioindigoïdes copulables dérivés des acides naphtalènes hydroxy-thioglycoliques; JUSA F. et STECKLER R. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 143-167). — On cyclise les acides du mémoire précédent en hydroxy-(oxythionaphtènes) dont l'oxydation fournit des hydroxy-thioindigo développables. La cyclisation de ces acides a été étudiée très soigneusement et c'est en employant un mélange intime de P_2O_5 et de sable en suspension dans le tétrachloréthane qu'on a obtenu des rendements convenables. A partir de l'acide hydroxy-2-thioglycolique-6 on obtient l'hydroxy-6-naphto-2.1-hydroxy-thiophène (A) F. 130-133, aiguilles jaunes. Une partie du produit formé donne avec l'acide thioglycolique une combinaison moléculaire. Rendement 45 0/0. Avec l'acide hydroxy-2-thioglycolique-5, on obtient l'hydroxy-6-naphto-1.2-hydroxy-thiophène, F. 102-105°. L'acide 2.7 donne l'hydroxy-7-naphto-2.1... F. 91° et l'acide 2.8 donne l'hydroxy-7-naphto-1.2... F. 137-139°.

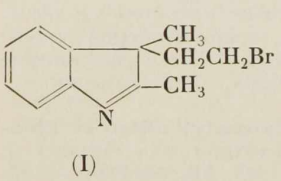


(A)

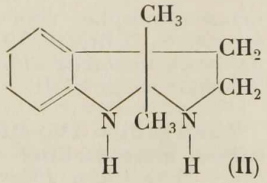
Ces composés s'oxydent à l'air en milieu alcalin. Les hydroxy-thioindigoïdes obtenus sont des poudres amorphes, sans point de fusion, solubles dans les alcalis avec des colorations intenses sans affinité pour le coton. Ils ne forment pas de cuve. Ils peuvent copuler avec les diazoïques mais les colorants obtenus n'ont pas de solidité à la lumière. H. WAHL.

Sur la constitution du méthyl-éséréthol II; KOBAYASHI T. (*Ann Chem.*, 1939, **539**, 213). — En vue

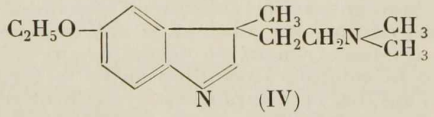
d'établir définitivement la constitution du méthyl-éséréthol (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 143) différentes synthèses ont été effectuées. L'α.β-diméthylindolyl-magnésium (Hoshino T. (*Ann. Chem.*, 1935 **500**, 42) est condensé avec le bromure d'éthylène en bromoéthyl-indolénine (I) que l'on transforme ensuite par chauffage avec NH_3 à 100-105° en dinor-désoxyméthyl-9-éséroline (II). De même façon, le scatol fournit la dinor-désoxyéséroline *benzoate* $C_{11}H_{14}N_2.C_7H_6O_2$ F. 142°, *picrate* F. 137°. *Oxalate acide* F. 180°. Cette méthode est appliquée à l'éthoxy-5-méthyl-3-indol. La bromo-éthylindolénine III correspondante fournit par chauffage avec NH_3 le dinor-éséréthol *benzoate* F. 154°, *picrate* F. 170° et par chauffage avec la monométhylamine l isonor-éséréthol *oxalate* F. 152°. Enfin l'action de la



(I)



(II)

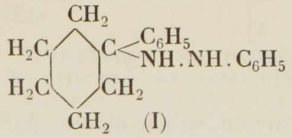


(IV)

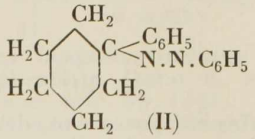
diméthylamine transforme de la même façon la bromo-éthylindolénine III en méthyléséréthol IV $C_{15}H_{22}ON_2$ F. 80°, *picrate* F. 150°. L'éthoxy-5-méthyl-3-indol a été obtenu avec un bon rendement par condensation de l'acétylacétate d'éthyle et du chlorure de diazonium préparé à partir de la phénétidine. L'*éthoxy-5-scatol-carbonate d'éthyle-2 formé* $C_{14}H_{17}O_3N$ F. 171° est saponifié en *acide éthoxy-5-scatol-carbonique-2* (V) $C_{12}H_{13}O_3N$ F. 184°, *ester méthylique* $C_{13}H_{15}O_3N$, F. 178°. A 200° l'acide V perd CO_2 et fournit l'éthoxy-5-méthyl-3-indol.

M. GARRY.

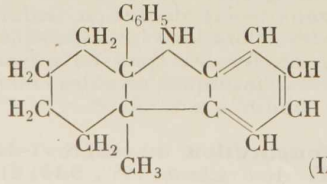
Action des organomagnésiens mixtes sur les phénylhydrazones des cyclanones; Grammaticakis P. (*C. R.*, 1939, **209**, 317-319). — Les phénylhydrazones des cétones sont capables, comme celles des aldéhydes, de fixer les organomagnésiens mixtes sur leur groupe C=N. 1° Phénylhydrazone de la cyclohexanone + C_6H_5MgBr → *tétrahydro-1.2.3.4-crbazole* (Eb_{10} : 190°, F. 120°) et β-(*phénylcyclohexyl-1*)-*phénylhydrazine* (I) (aiguilles soyeuses incolores, F. 113°; *chlorhydrate*, F. 215° (déc.); *oxalate*, F. 186°; *phénylurée*, F. 172°; oxydée par O_2 atmosphérique en *azoïque* (II), paillettes jaunes, F. 60°), 2° Phénylhydrazone de la méthyl-2-cyclohexanone + C_6H_5MgBr → *méthyl-1* et *méthyl-5-tétrahydro-1.2.3.4-carbazoles*, et produit basique $C_{19}H_{21}N$, de formule (III) ou (IV) (aiguilles incolores brillantes, F. 102°; *chlorhydrate*, F. 258° (déc.); *oxalate*, F. 166°; *dérivé acétylé*, F. 93°; *phénylurée*,



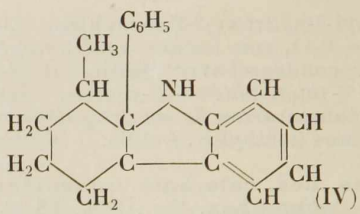
(I)



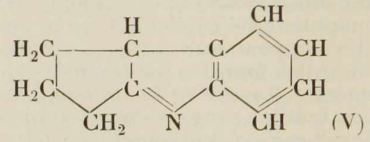
(II)



(III)



(IV)



(V)

F. 168°). 3° Phénylhydrazone de la méthyl-3-cyclohexanone + C_2H_5MgBr ou C_6H_5MgBr ou $C_6H_5CH_2MgCl$ → *méthyl-2-tétrahydro-1.2.3.4-carbazole*. 4° Phénylhydrazone de la méthyl-2-cyclohexanone + CH_3MgI → *méthyl-1* et *méthyl-5-tétrahydro-1.2.3.4-carbazoles*. 5° Phénylhydrazone de la cyclopentanone + C_6H_5MgBr → *triméthylène-2.3-indole* (V) (Eb_1 : 160-162°, F. 109°).

Y. MENAGER.

Une remarque sur la chimie de la vitamine B_6; Ichiba A. et Michi K. (*Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1938, **34**, 1014-1017). — La vitamine B_6 cristallisée des auteurs donne la coloration orange rouge comme le chlorhydrate d'adermine de Kuhn et Wendt. Mais elle n'a ni le groupement $-OCH_3$, ni $=N-CH_3$. De plus, les points de fusion de l'acide libre et le picrate sont respectivement 155° et 156°. Le chlorhydrate montre les bandes d'absorption bien définies à 327, 293 et 246 mμ dans la solution aqueuse (10^{-2} mol) et à 293 et 246 mμ dans la solution d'alcool méthylique (10^{-3} mol.).

F. EGAMI.

Recherches sur la synthèse de la cytisine. I. Synthèse de la dicarbéthoxy-3.5-pyrone-acétate d'éthyle-6 et des pyridones correspondantes; Mitra S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 455-462). — *Dicarbéthoxy-3.5-α-pyrone-acétate d'éthyle-6* (acétone-dicarboxylate d'éthyle + ester éthoxy-méthylène-malonique + Na) plaques jaunes (alcool), F. 106°. *Céto-2-carbéthoxy-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine-acétate d'éthyle-6* (précédent + NH_4OH), aiguilles (CH_3CO_2H), F. 223°; (β)-*hydroxyéthyl-1-céto-2-carbéthoxy-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine-acétate d'éthyle-6* (pyrone + β-hydroxyéthylamine) $C_{15}H_{19}O_8N$, feuillets (alcool), F. 109°, *sel intermédiaire* de β-hydroxy-éthylammonium $C_{17}H_{26}O_9N_2$, F. 189°; β-(*chloroéthyl-1-céto-2-carbéthoxy-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine-acétate d'éthyle-6* (pyridone + chlorure de thionyle), F. 115°; *vinyl-1-céto-2-carbéthoxy-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine-acétate d'éthyle-6*, cristaux (alcool), F. 132-133°; *cyano-3-carbéthoxy-5-α-pyrone-acétate d'éthyle-6* $C_{13}H_{13}O_6N$ (acétone dicarboxylate d'éthyle + ester éthoxyméthylène-cyanoacétique + Na), aiguilles (alcool) F. 142°. *Céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine acétate d'éthyle-6* $C_{11}H_{10}O_5N_2$, aiguilles (CH_3CO_2H), F. 260° (déc.). *Ethyl-1-céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine-acétate d'éthyle-6*, aiguilles (CH_3CO_2H), F. 152°; *méthyl-1-céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine acétate d'éthyle-6*, cristaux (CH_3CO_2H), F. 210°. *Ether méthylique du méthyl-1-céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1.2 pyridine-acétate d'éthyle-6* (pyridone correspondante + CH_3I), aiguilles (éther de pétrole), Eb. : 90-100°, F. 123°; *méthylamide de la méthyl-1-céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1,2-pyridine acide acétique-6*, aiguilles, F. 285°; *méthyl-amide de la méthyl-1-céto-2-cyano-3-carboxy-5-dihydro-1.2-pyridine acétate d'éthyle-6*, F. 173°. *β-carbéthoxy-éthyl-1-céto-2-cyano-carboxy-1-dihydro-1.2-pyridine acétate d'éthyle-6* (py-

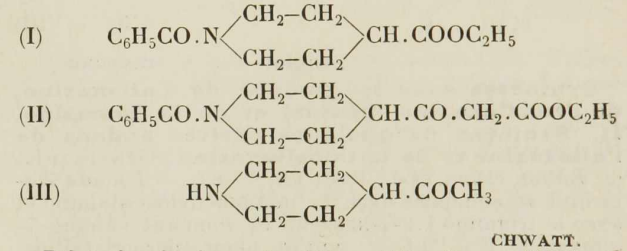
rone + chlorhydrate de l'ester β-aminopropionique), aiguilles (CH_3OH), F. 113°. M. GRANDPERRIN.

Recherches sur les nitrodérivés aromatiques. XVII. Chloro-2-nitro-5-pyridine, réactivité; MANGINI A. et FRENGUELLI B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 86-96). — Etude quantitative de la réaction de substitution du Cl dans la chloro-2-nitro-5-pyridine en comparaison avec celle dans le chlorodinitro-2.4-benzène. Dans ce but, on a fait réagir ces deux composés avec les substances suivantes : *p*-bromo-aniline, *p*-amino-biphényle, aniline, *p*-toluidine, hydrazine et pipéridine dans le rapport moléculaire de 1 à 2. Les résultats obtenus montrent que l'effet activant exercé sur l'halogène par l'atome ou le groupement placé en position ortho sur le noyau décroît dans l'ordre suivant : $C\text{-}NO_2 > (N)$. Des considérations théoriques sur la configuration moléculaire de la pyridine et de ses dérivés sont exposées. — **XVIII. Sur quelques nitropyridines substituées;** (*Ibid.*, 97-104). — En faisant réagir la chloro-2-nitro-5-pyridine avec diverses amines aromatiques, la pipéridine et l'hydrate d'hydrazine, on a obtenu les composés suivants : *nitro-5-pyridyl-2-(méthyl-4')-phénylamine* (avec la *p*-toluidine) F. 137-138° ; *nitro-5-pyridyl-2-(bromo-4')-phénylamine* (avec le *p*-aminobiphényle) F. 199-200° ; *nitro-5-pyridyl-2-(oxy-4')-phénylamine* (avec le *p*-aminophénol) F. 211-212° ; *nitro-5-pyridyl-2-(oxyméthyl-4')-phénylamine* (avec la *p*-anisidine) F. 160-161° ; *nitro-5-pyridyl-2-(oxyéthyl-4')-phénylamine* (avec la *p*-phénétidine) F. 140-141° ; *nitro-5-pipéridyl-2-(N.N-diméthylamino-4')-phénylamine* (avec la N.N-diméthyl-*p*-phénylènediamine) F. 186-187° ; *nitro-5-pyridyl-2-(bromo-4')-phénylamine* (avec la *p*-bromo-aniline) F. 154-155° ; *pipéridyl-2-nitro-5-pyridine* (avec la pipéridine) F. 83°,5-84°,5. En condensant la nitro-5-hydrazino-2-pyridine avec $SCN\text{-}C_6H_5$, on a obtenu l'α-nitro-5-pyridyl γ-phényl-isothiosemicarbazide sous deux formes *cis* F. 155-160° et *trans* F. 182-183°. Ce composé se condense avec C_6H_5CHO en donnant un produit F. 239-240° (décomposition). M. MARQUIS.

Dérivés de l'acide pyridine sulfonique-3; MACHEK G. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 77-92). — Etude pharmacologique des dérivés amidés de cet acide comparés à ceux de l'acide nicotinique. La sulfonation de C_5H_5N se fait avec un oléum à 20 0/0 en présence de SO_4Hg vers 230°. Rendement 35 à 40 0/0 en acide cristallisé F. 365-370°. Par action de PCl_5 on prépare le sulfochlorure non isolable, traité par une solution benzénique de $N(C_2H_5)_2$, d'où la diéthylamide Eb_{11} : 184-186°, F. 49-50° (éther de pétrole purifié par le chlorhydrate, cristaux hygroscopiques F. 133-134°, facilement hydrolysable. Pour obtenir un produit soluble, on fait l'iodoéthylate F. 186-188° (H_2O) d'où le chloro-méthylate déc. vers 160-170°. On prépare de même la phényl-propanosulfamide à l'aide de l'α-phényl-*p*-amino-propane, cristaux F. 117-117°,5, Eb_{10-12} : 220-280°, solubles alcool, acétone qu'on transforme en iodométhylate, puis en chlorométhylate. La pyridine-3-sulfamide, obtenue avec NH_3, forme des cristaux F. 110-111°, très solubles dans H_2O. Pour comparer les propriétés, on prépare la diéthylamide et la phénylpropanamide de l'acide nicotinique ; chlorométhylate de la diéthylamide nicotinique F. 175-176° ; phénylpropanamide nicotinique F. 100-101° ; iodoéthylate F. 162-161° ; chlorométhylate F. 60-70°. Les dérivés sulfonés ont une action toute différente de celle des dérivés nicotiniques. Ils ont surtout une action narcotique et paralysante. La transformation des produits en sels quaternaires supprime toute activité physiologique. H. WAHL.

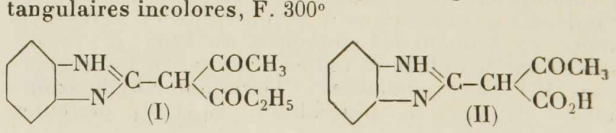
Une synthèse des α-pyridyldialcoylcarbinols; EMMERT B. et ASENDORF E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1188-1194). — La réaction de Mg sur la pyridine et l'acétone, en présence de Cl_2Hg, fournit de la picanone et de l'*α-pyridyldiméthylcarbinol* $C_5H_4N\text{-}C(OH)(CH_3)_2$, F. 49-50°, *picrate*, F. 87°,5, *iodométhylate*, F. 103-104°, déshydraté par SO_4H_2 en *α-isopropénylpyridine*, Eb = 172-176°. Le *γ-pyridyldiméthylcarbinol*, F. 136°, a été préparé par action de CH_3MgI sur l'isonicotinate d'éthyle. On a aussi préparé, par condensation de la pyridine avec la méthyléthylcétone, avec l'acétophénone, et avec la benzophénone, l'*α-pyridylméthyléthylcarbinol*, Eb = 216-220°, *chloroplatinate*, F. 186° ; l'*α-pyridylméthylphénylcarbinol*, F. 32°, *picrate*, F. 174°, déshydraté en *α-(phényl-1-vinyl)-pyridine*, Eb = 288-292°, *picrate*, F. 151° ; et l'*α-pyridyldiphénylcarbinol*, F. 104°, *picrate*, F. 173° (déc.). La condensation de l'acétone avec les α- et β-picolines fournit respectivement l'*α'-(α-picolyl)-diméthylcarbinol*, Eb_{14} = 98-100°, et l'*α-(β-picolyl)-diméthylcarbinol*, Eb_{14} = 106°. P. CARRÉ.

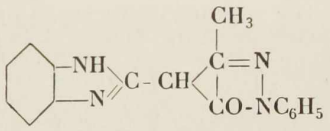
Sur la 4-acétylpipéridine; PRELOG V. (*Chemické Listy* (23-24), 1938, **32**, 442). — Description de la méthode de production de la 4-acétylpipéridine en partant de l'acide pipéridine-4 carbonique. La marche de la réaction est la suivante :



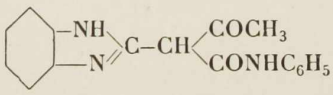
CHWATT.

Dérivés de la quinoléine. IV; GHOSH T. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 89-94). — L'auteur a synthétisé des dérivés de la benziminazolyl-quinoléine, susceptibles de posséder des propriétés antimalariennes. Carbéthoxyacétylméthyl-2-benziminazole (I (condensation de l'*o*-phénylènediamine avec l'acide acétylcarbéthoxyméthylbenziminazole) $C_{13}H_{14}O_3N_2$, aiguilles incolores, F. 128-129°. Carboxyacétylméthyl-2-benziminazole (II) (action de ClH concentré sur I) $C_{11}H_{10}O_3N_2$, paillettes rectangulaires incolores, F. 172°. Phényl-1-méthyl-3-benziminazolyl-4-(2')-pyrazolone (III) (action de la phénylhydrazine sur (II) $C_{17}H_{14}ON_4$, paillettes rectangulaires incolores, F. 172-173°. Anilide (IV) (condensation de I avec l'aniline) $C_{17}H_{15}O_2N_3$, paillettes incolores brillantes, F. 255° (décomposition avec coloration rouge). Acide hydroxy-2-benziminazolyl-3-(2')-méthyl-4-quinoléinesulfonique (V) action de SO_4H_2 concentré sur IV) $C_{17}H_{13}O_4N_3S$, paillettes incolores, F. 293-295° (déc.) ; chlorhydrate, aiguilles incolores devenant grises à 240° et encore infusibles à 310°. δ-phénylimido-γ-(2')-benziminazolyl-β-cétopentane (VI) (condensation du diacétylméthyl-2-benziminazole avec l'aniline) $C_{18}H_{17}ON_3$, paillettes rectangulaires incolores, F. 315-316° (déc.). Diméthyl-2.4-benziminazolyl-3-(2')-quinoléine (VII) (action de SO_4H_2 concentré sur VI) $C_{18}H_{15}N_3$, aiguilles incolores. F. 328-330° (avec coloration rouge) ; picrate, aiguilles jaunes, F. 250° (décomposition avec coloration rouge foncé) ; chlorhydrate, paillettes rectangulaires incolores, F. 300°. Diméthyl-2.4-benziminazolyl-3-(2')-benzo-6.7-heptadiazine-1.5 (VIII) (condensation de l'*o*-phénylènediamine avec le diacétylméthylbenziminazole) $C_{18}H_{16}N_4$, paillettes rectangulaires jaunâtres, F. 310° ; chlorhydrate, paillettes rectangulaires incolores, F. 300°

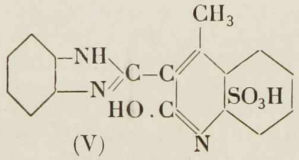




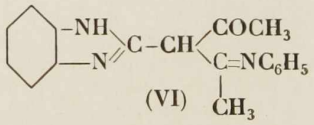
(III)



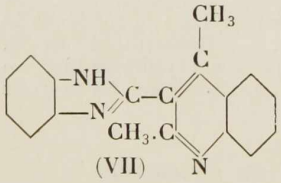
(IV)



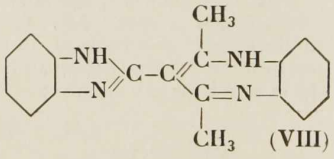
(V)



(VI)



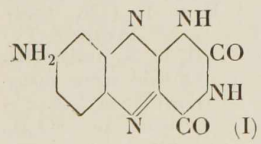
(VII)



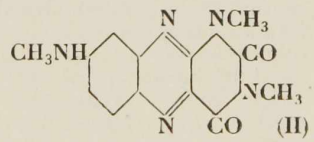
(VIII)

(Anglais.) Y. MENAGER.

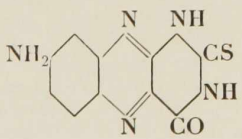
Synthèses dans les groupes de l'alloxazine, de l'isoalloxazine (flavine) et de la lumazine. II. Synthèse de quelques dérivés aminés de l'alloxazine et de la thioalloxazine ; GANAPATI K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 77-82). — L'acide violurique se condense avec la métaphénylènediamine et avec le triamino-1.2-4-benzène en donnant l'amino-7-alloxazine (I) $C_{10}H_9O_3N_5$, poudre rouge microcristalline, encore infusible à 350°, soluble dans la pyridine en donnant une solution rouge à fluorescence verte. Sa structure est établie par la formation avec le diazométhane du dérivé triméthylé (II), poudre rouge microcristalline, encore infusible à 345°. La même réaction faite avec l'acide thioviolurique et la *m*-phénylènediamine fournit l'amino-7-thio-2-alloxazine (III) $C_{10}H_7ON_5S$, poudre cristalline brune, infusible encore à 340°, soluble dans la pyridine en donnant une solution à fluorescence verte intense.



(I)



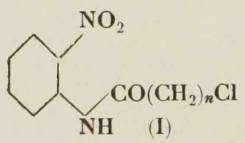
(II)



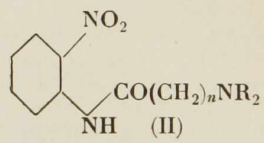
(III)

(Anglais.) Y. MENAGER.

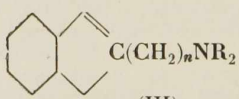
Synthèses de quinazolines (et de benzoglyoxalines). V ; AHMED A. NARANG K. S. et RAY J. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 152-159). — En vue d'étudier leur action physiologique, les auteurs ont préparé certaines quinazolines à chaîne latérale amino-alcoylée. 1° Synthèse des benziminazoles : condensation d'*o*-nitranilines avec les chlorures de chloracétyle ou de β-chloropropionyle donnant des composés du type (I), condensés eux-mêmes avec la pipéridine ou la diéthylamine en donnant les composés du type (II), cyclisables par chauffage en milieu acétique en les glyoxalines (III) correspondantes. Pipéridinométhylbenziminazole (III, $n=1$, R_2 = pipéridino), $C_{13}H_{17}N_3$, paillettes brillantes, F. 201°. α-Diéthylaminométhylbenziminazole (III, $n=1$, $R=C_2H_5$) $C_{12}H_{16}N_3$, paillettes jaune pâle, F. 169°. Dans le cas où $n=2$, la cyclisation donne toujours un polymère de la substance (IV) $(C_9H_8N_2)_n$, paillettes brillantes, F. 290° (déc.). 2° Synthèse des quinazolines : condensation des *o*-aminobenzamides avec les chlorures de chloracétyle ou de β-chloropropionyle donnant des composés du type (V), condensés eux-mêmes avec la diéthylamine ou la pipéridine en donnant les composés du type (VI), cyclisables en solution alcoolique très légèrement alcaline en quinazolines (VII). Pipéridinométhyl-2-oxy-4-quinazoline (VII, $n=1$, R_2 = pipéridino) $C_{14}H_{17}ON_3$, aiguilles incolores, F. 170°. α-Diéthylaminométhyl-2-oxy-4-quinazoline (VII, $n=1$, $R=C_2H_5$) $C_{13}H_{17}ON_3$, aiguilles jaunâtres, F. 85°. β-Pipéridinoéthyl-2-oxy-4-quinazoline (VII, $n=2$, R_2 = pipéridino) $C_{15}H_{19}ON_3$, aiguilles incolores, F. 148°. β-Diéthylaminoéthyl-2-oxy-4-quinazoline (VI, $n=2$, $R=C_2H_5$) $C_{14}H_{19}ON_3$, longues aiguilles, F. 122°. Cette méthode générale de formation des quinazolines ne s'applique pas au dérivé acétylé de la méthylène-dioxy-3.4-nitro-6-benzylamine (VIII) dont le produit de réduction (IX) aiguilles incolores, F. 126° (déc.), présente une stabilité tout à fait remarquable, alors que son analogue, la méthylènedioxy-3.4-nitro-6-benzylsuccinimide (X) se cyclise aisément en donnant la méthylènedioxy-isovasicone (XI) $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aiguilles incolores, F. 267°.



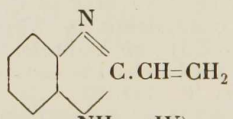
(I)



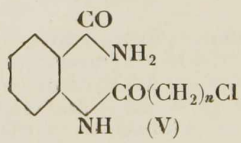
(II)



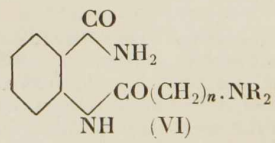
(III)



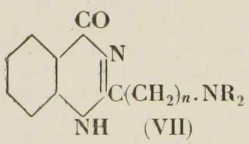
(IV)



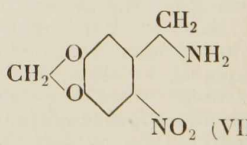
(V)



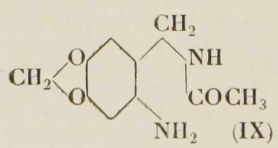
(VI)



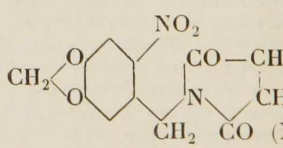
(VII)



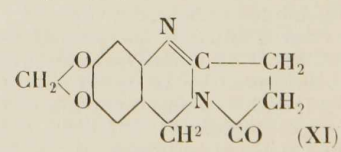
(VIII)



(IX)



(X)

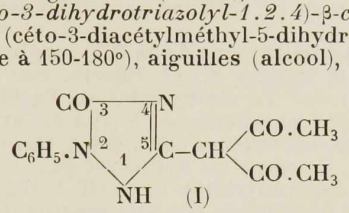


(XI)

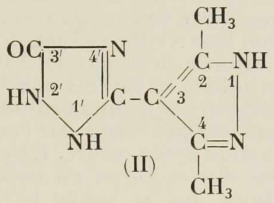
(Anglais.) Y. MENAGER.

Dérivés de la quinoléine. V ; GHOSH T. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 240-243). — *Phényl-2-céto-3-diacétylméthyl-5-dihydrotriazole-1.2.4* : $C_{13}H_{13}O_3N_3$ (I) (phénylhydrazine + acide diacétylthioacétocarbamique), plaques rectangulaires (alcool dilué), F. 105-106° ;

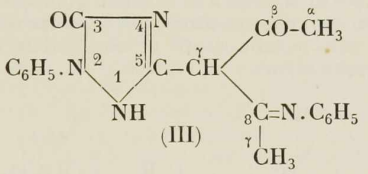
δ-phénylimido-γ-(phényl-2-céto-3-dihydrotriazolyl-2.2.4)-β-céto-pentane $C_{19}H_{18}O_2N_4$ (III) (précédent + aniline), plaques (alcool), F. 205-207° ; *diméthyl-2.4-(phényl-2'-céto-3'-dihydrotriazolyl-1'.2'.4')-3-quinoléine* : $C_{19}H_{16}ON_4$ (IV) (précédent chauffé à 110° en présence de SO_4H_2), aiguilles (alcool), F. 295°, insoluble dans les alcalis, soluble dans les acides ; *diméthyl-2.4-(céto-3'-dihydrotriazolyl-1'.2'-4')-3-pyrazole* $C_7H_9ON_5$ (II) [hydrate d'hydrazine + (I)], plaques rectangulaires (alcool), F. 160° ; *δ-phénylimido-γ-(céto-3-dihydrotriazolyl-1.2.4)-β-céto-pentane* $C_{13}H_{14}O_2N_4$ (céto-3-diacétylméthyl-5-dihydrotriazole-1.2.4 + aniline à 150-180°), aiguilles (alcool), F. 226-227°.



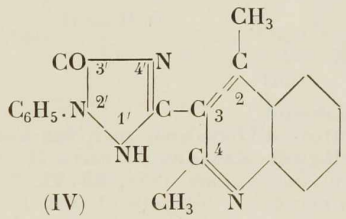
(I)



(II)



(III)



(IV)

M. GRANDPERRIN.

Dérivés de la phényl-2-amino-4-quinoléine ; Basu U. P. et Das-Gupta (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16,** 301-304). — *Phenyl-2-(β-diéthylamino-éthyl)-amino-4-quinoléine* phényl-2-amino-4-quinoléine + bromure de diéthylamino-éthyle + CO_3K_2 + Cu, Eb_6 : 272-276°, $n_D^{31} = 1{,}6510$; *picrate*, aiguilles, F. 238-239°. *Phényl-2-(γ-diéthylaminopropyl)-amino-4-quinoléine*, Eb_6 : 265-270°, *picrate*, F. 234° ; *phényl-2-(δ-diéthylaminobutyl)-amino-4-quinoléine*, liquide brun jaune, *picrate*, F. 203° ; *phényl-2-(δ-diéthylamino-α-méthylbutyl)-amino-4-quinoléine*, masse visqueuse, *picrate*, F. 162° ; *phényl-2-méthoxy-6-(γ-diéthylaminopropyl)-amino-4-quinoléine*, liquide, *picrate*, aiguilles jaunes, F. 185° ; *phényl-2-méthoxy-6-(δ-diéthylamino-n-butyl)-amino-4-quinoléine*, masse visqueuse, *picrate*, F. 192° ; *phényl-2-(sulfamido-4'-phényl)-amino-4-quinoléine* (phényl-2-choro-4-quinoléine + *p*-aminobenzène-sulfonamide + Cu à 160°), aiguilles (alcool), F. 250° ; *phényl-2-(sulfonediéthylamido-4'-phényl)-amino-4-quinoléine*, aiguilles, F. 144° ; *phényl-2-(amidobenzènsulfonyl-4')-amino-4-quinoléine*, aig., F. 293°, *dérivé acétylé*, F. 293° ; *phényl-2-méthoxy-6-amidobenzènesulfonyl-4')-amino-4-quinoléine*, F. 268° ; *dérivé acétylé*, F. 268°. M. GRANDPERRIN.

Comportement de l'oxy-8-quinoléine avec le diazométhane : Caronna et Sansone B. (*Gazz. G. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 24-28). — En faisant réagir l'oxy-8-quinoléine avec le diazométhane dans une solution d'éther anhydre, il se forme avec l'éther méthylique à l'oxygène de l'oxy-8-quinoléine, un produit isomère rouge brique F. 115° (décomposition) dérivant de la forme tautomère quinolonique. M. MARQUIS.

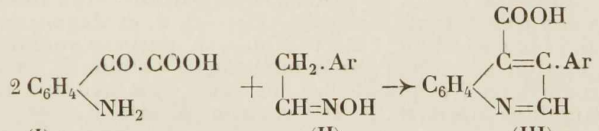
Marche de la synthèse des quinoléines dérivées des tétralylamines ; Zindner J. et Zaunbauer B. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 213-215). — A partir d'α-aminotétraline on obtient par la méthode de Skraup, la tétraméthylène-7.8-quinoléine, F. 26°, chlorhydrate en aiguilles incolores, F. 215° environ, picrate, F. 186°. H. WAHL.

Dérivés de l'hydrindène. II. Produits de substitution simple ; Lindner J., Schmitt F. et Saunbauer B. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 216-222). — A partir des aminohydrindènes (*Ibid.*, 1925, **46,** 225) on prépare par décomposition des diazoïques les hydroxyhydrindènes. L'α-hydroxy... forme des cristaux blancs positifs. F. 49-51°. Le β-, F. 55° ; α-acétylhydroxy..., F. 30-31° ; β-acétylhydroxy..., F. + 17° à + 18° ; α-méthoxy..., F. — 12° ; β-méthoxy liquide. Nitriles α, F. 43-47° ; β, F. 31° ; acide α-carbonique, F. 155° ; amide, F. 171°,5 ; acide β..., F. 183-184° ; amide, F. 143°,5. H. WAHL.

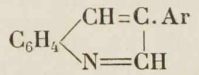
Sur les dérivés de l'hydrindène. III. Triméthylène-7.8-quinoléine et triméthylène-7.8 quinaldine ; Lindner J., Sellner J. et Berger A. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 330-334) — On applique les synthèses de Skraup et Döbner aux amino-hydrindènes. L'α-amino donne avec 60 0/0 de rendement la quinoléine F. 51-53°, chlorure déc. à 210°, picrate, F. 211-212°. La 7.8-triméthylène-quinaldine, Eb_{15} : 165-169°, F. 89° (alcool) ; chlorhydrate déc. à 250° ; iodure déc. à 240-250° ; picrate F. 190 à 195°. — **IV. Triméthylène-quinoléine-5.6 et 6.7 ;** Lindner J., Sellner J., Hoffmann F. et Hager J. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 335-349). — Le β-amino-hydrindène donne un mélange de dérivé angulaire et de dérivé linéaire. La séparation est pénible et se fait par les picrates ; il y a 95 0/0 de produit linéaire F. 80°, picrate F. 270° et 5 0/0 du produit angulaire F. 43-44°,5, picrate F. 190-191°. La constitution résulte de l'oxydation en acide quinoléine-dicarbonique. La base F. 80° donne un acide déc. à 230° différent de l'acide dicarbonique-5.6, F. 228° résultant de l'oxydation de la benzo-5.6-quinoléine. L'éther méthylique du premier acide qui est ainsi l'acide quinoléine-dicarbonique-6.7, F. 104-105°,5, celui du diacide 5.6 F. 120-121°. — **Dérivés de l'hydrindène. V. Triméthylène-5.6 et 6.7-quinaldine ;** Lindner J., Berger A. et Mignon W. (*Monatsh.*, 1939, **72,** 354-360). — A partir de β-amino-hydrindène, il se fait presque exclusivement la quinaldine linéaire (triméthylène-6.7...) dont le chlorure déc. vers 185°, iodure déc. vers 190°, picrate F. 202-203°. La triméthylène-5.6..., F. 53-54°, picrate F. 193-194° est très difficile à séparer. — **Dérivés de l'hydrindène. VI. Action du formol sur la triméthylène-6.7-quinaldine et détermination de constitution ;** Lindner J. et Hager J. (*Ibid.*, p. 361-367). — On condense les quinaldines précédentes avec le formol, d'où un mélange de produits assez difficile à séparer. La monométhylol-2-triméthylène-6.7-quinaldine F. 92-93°, la diméthylol... F. 121-122°, la triméthylol... F. 165°. Le monométhylol par HI donne le dérivé iodé dont l'iodure F. 124° (coloration à 100°) d'où par action de HONa et P, la vinyl-2-quinaldine F. 65° que le $KMnO_4$ à 0° oxyde en acide triméthylène-6.7-quinoléine-dicarbonique-2, F. 208-210°. Celui-ci par chauffage avec BaO donne une base F. 79-80°, identique à la triméthyl-6.7-quinoléine d'où la confirmation des constitutions données ci-dessus. H. WAHL.

Sur les acides aryl-3-quinoléine-carboniques-4 ;

REICHERT B. et IWANOFF D. (*Arch. d. Pharm.*, 1938, **276**, 515-520). — Lorsqu'on fait réagir sur l'isatine (I), en milieu alcalin, les oximes des arylacétaldéhydes substitués dans le noyau (II), préparés eux-mêmes par réduction catalytiques, en présence de pyridine, des ω-nitrostyrolènes correspondants, on obtient, avec d'excellents rendements, les acides aryl-3-quinoléine-carboniques-4 (III).



(I) (II) (III)

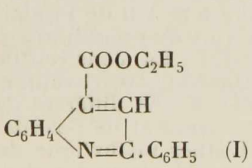


(IV)

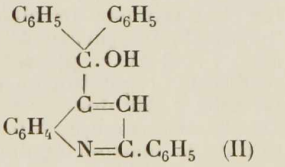
Certains de ces acides, chauffés au-dessus de leur point de fusion, perdent CO_2 et conduisent, avec de bons rendements aux aryl-3-quinoléines (IV). *Corps obtenus* — acide (méthylènedioxy-3'.4'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, F. 268° (déc.), ester éthylique F. 86° ; acide (diméthoxy-3',4'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, F. 239°,5 (déc.), ester éthylique F. 118-119° ; acide (méthoxy-4'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, F. 263-264° (déc.) ; acide (méthoxy-2'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, F. 266-267° (déc.), ester méthylique F. 100° ; (méthylènedioxy-3',4'-phényl-)3-quinoléine F. 106° ; (méthoxy-4'-phényl-)3-quinoléine F. 207°. L'acide (méthoxy-2'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, traité par IH, conduit à la lactone de l'acide (hydroxy-2'-phényl-)3-quinoléine-carbonique-4, F. 258-259°.

M. KERNY.

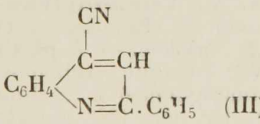
Recherches synthétiques dans la série de la phényl-2-quinoléine. IV ; FEIST K., AWE W. et KUKLINSKI M. (*Arch. d. Pharm.*, 1938, **276**, 420-431). — L'action de C_6H_5MgBr sur l'ester éthylique de l'acide phényl-2-quinoléine-carbonique-4 (acitrine) (I) conduit



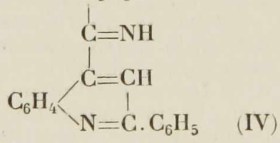
(I)



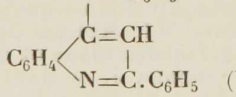
(II)



(III)



(IV)



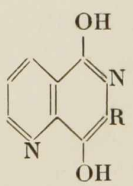
(V)

aux corps suivants : une substance fortement colorée, $C_{38}H_{25}ON_2$ ou $C_{38}H_{26}ON_2$, aiguilles jaunes, F. 202-203°, picrate F. 190°, perchlorate F. ⩾ 300° ; puis, en faibles quantités, le (phényl-2-quinolyl-4)-diphénylcarbinol (II), F. 207° (rendement 1 0/0) et une substance cristallisée en prismes jaunâtres, F. 190°, P. M. 600 (rendement 5 0/0). La phényl-2-cyano-4-quinoléïne (III) traitée par C_6H_5MgBr donne la phényl-2-quinolylphénylcétimine-4 (IV), aiguilles incolores, F. 134°. L'ébullition avec SO_4H_2 dilué fournit la cétone (V), aiguilles incolores, F. 116° ; oxime F. 194°. Enfin, la cétone (V) traitée par C_6H_5MgBr donne le même alcool tertiaire (II), déjà obtenu avec l'acitrine. M. KERNY.

Préparation et propriétés de l'amino-6-quinoléine ; HARGREAVES G. W., MARSHALL A. B. et WHORTON W. W. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 140-142). — La préparation s'effectue avec un bon rendement en réduisant le dérivé nitré correspondant par Cl_2Sn, décomposant le sel double par un alcali et extrayant à l'éther. L'amino-6-quinoléine est facilement diazotée, le diazoïque formé n'a pu être décomposé pour obtenir un phénol, l'oxydation par O_2Pb et SO_4H_2 ne donne pas de quinone-5.6, elle est sulfonée par l'acide chlorosulfonique mais ne l'est pas par SO_4H_2 concentré.

J. E. COURTOIS.

Synthèse de dérivés de la 2.5-naphtyridine. II ; OCHIAI E. et MIYAKI K. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 207-211). — Le méthylester de l'acide dioxy-1.4-naphtyridine-2.5-carbonique (3) (I) a été synthétisé par la technique des auteurs (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, t. **70**, p. 210-212). Ce corps est hydrolysé par les acides forts en dioxy-1.2-naphtyridine (2-3) (II) $C_8H_6N_2O_2$, F. 230°. I et II ne se combinent pas aux réactifs des cétones et possèdent un caractère phénolique (coloration à Cl_3Fe, solubilité alcalis) leur O lactimique n'est pas substituable par S ; chlorés en 1 par OCl_3P on obtient des dérivés chlorés dont le Cl est très peu réactionnel et ne peut être arraché par les agents ordinaires de déshalogénation. L'ammoniaque réagit sur ces dérivés chlorés pour donner l'amide acide chloré. L'hydrogénation catalytique de ces divers corps en présence d'O_2Pt ne permet de réduire que le noyau pyridinique qui ne contient pas d'O ; l'O de I et II n'est donc pas dans une combinaison dioxo mais dioxy. Le spectre d'absorption de II et de son monoacétate se rapproche de celui du dioxy-1.4-naphtalène.



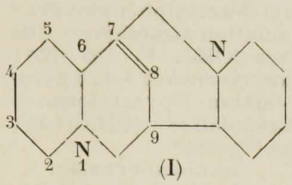
I R = $COOCH_3$
II R = H

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

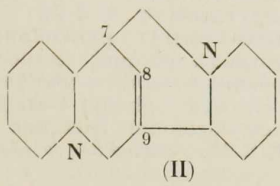
La réaction d'Ullmann sur les combinaisons hétérocycliques azotées ; TOMITA M. et WATANABE H. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 223-230). — Le méthoxy-3-benzyloxy-4-ω-nitrostyrol est réduit en méthoxy-3-benzyloxy-4-phényléthylamine dont le N est combiné à l'acide formique, cette formamide chauffée avec Cl_3OP se cyclise en méthoxy-7-benzyloxy-7-dihydro-3.4-isoquinoléine $C_{17}H_{17}O_2N$ F. 183°. En partant du diméthoxy-3.4-bromo-5-ω-nitrostyrol on obtient de même la diméthoxy-6.7-bromo-8-dihydro-3.4-isoquinoléine $C_{11}H_{12}O_2NBr$ F. 102°. La corypalline méthylée donne la diméthoxy-6.7-N-méthyl-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine qui n'a pu être condensée avec la diméthoxy-6.7-bromo-8-N-méthyl-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine obtenue à partir du produit synthétique précédent. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur la dégradation oxydative de la déhydrospartéine « Wolffenstein » ; WINTERFELD K. et SCHIRM M. (*Arch. d. Pharm.*, 1938, **276**, 544-552). — La déhydrospartéine a été préparée suivant les indications de Wolffenstein et Reitmann, par oxydation d'une solution de sulfate de spartéine au moyen de BrONa. Le rendement a été amélioré en introduisant BrONa rapidement en agitant le mélange. *Déhydrospartéine* $C_{15}H_{24}N_2$, F. 172-173°, $[\alpha]_D = -236°$ ($CHCl_3$) ou $-192°$ (C_2H_5OH), *chloroaurate* F. 181°, *chloroplatinate* F. 250° (déc.), *picrate* F. 181-182° (déc.). Traitée par $CrO_3+SO_4H_2$ à chaud, la déhydrospartéine donne un produit d'oxydation $C_{15}H_{24}N_2O_3$, *chlorhydrate* F. 248°, *chloroplatinate* F. 256°, *chloroaurate* F. 211° (déc.). Le dérivé

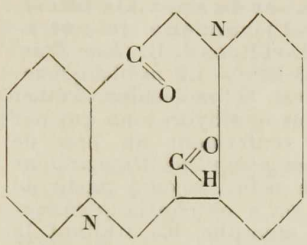
$C_{15}H_{24}N_2O_3$ se laisse estérifier par CH_3OH, *chloroaurate de l'ester* F. 202° (déc.). L'oxydation nitrique de la déhydrospartéine fournit un peu d'acide succinique à côté d'une forte proportion de déhydrospartéine inaltérée. Formules vraisemblables : déhydrospartéine Wolfenstein (I) ou (II); produit d'oxydation $C_{15}H_{24}N_2O_3$ (III) ou (IV).



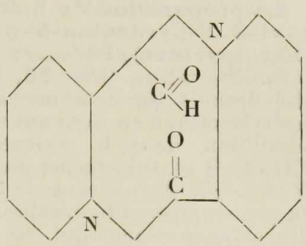
(I)



(II)



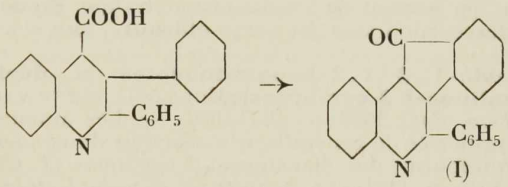
(III)



(IV)

M. KERNY.

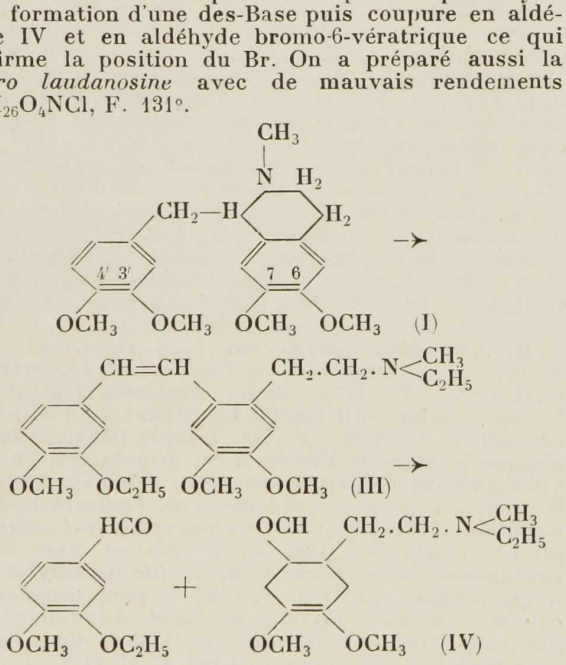
Synthèses à plusieurs noyaux avec anneaux hétérocycliques III; BORSCHE W. et VORBACH O. (*Ann. Chem.*, 1938, **537**, 22). — Les différents acides cinchoniniques utilisés sont préparés d'après Pfitzinger par condensation des cétones $ArCH_2COR$ avec l'isatine. Le chlorure de l'acide diphényl-2.3-cinchoninique traité par $AlCl_3$ dans le nitrobenzène ou par SO_4H_2, se cyclise en phényl-4-oxo-9-benzo-1.2-aza-3-fluorène I. (*C.*, 1922, II, 146) :



oxime F. 254°; *2.4-dinitrophénylhydrazone* F. 320°. Après réduction de I on obtient le *phényl-4-benzo-1.2-aza-3-fluorène* $C_{22}H_{15}N$, F. 184°, *picrate*, F. 200°. La préparation de l'acide méthyl-2-phényl-3-cinchoninique, F. 312° II déjà étudiée par C. Le Fèvre (*C.*, 1934, I, 1980) montre qu'à côté de ce corps on trouve aussi son isomère non cyclisable l'*acide benzyl-2-cinchoninique* $C_{17}H_{13}O_2N$, F. 220° (déc.). Par condensation de son chlorure d'acide avec $AlCl_3$ dans le nitrobenzène ou par chauffage avec SO_4H_2, l'acide II est cyclisé en *méthyl-4-oxo-9-benzo-1.2-aza-3-fluorène* III $C_{17}H_{11}ON$, F. 198°, *picrate* F. 235°, *oxime* F. 292°, *dinitrophénylhydrazone* F. 317°. L'hydrate d'hydrazine réduit la cétone III en *méthyl-4-benzo-1.2-aza-3-fluorène* $C_{17}H_{13}N$, F. 133°, *chlorhydrate* F. 285° (déc.), *picrate* F. 180°. La cétone III se condense avec la benzaldéhyde en *styryl-4-benzo-1.2-azafluorénone* $C_{24}H_{15}ON$, F. 185°; avec l'anisaldéhyde en (*méthoxy-4-styryl*)-*4-benzo-1.2-aza-3-fluorénone* $C_{25}H_{17}O_2N$, F. 199°; avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde en (*nitro-2-styryl*)-*4-benzo-1.2-aza-3-fluorénone* $C_{22}H_{14}O_3N_2$, F. 224°. En condensant l'éthylbenzylcétone avec l'isatine on obtient un mélange des 2 acides isomères IV : l'acide non cyclisable *méthyl-3-benzyl-2-cinchoninique* $C_{18}H_{15}O_2N$, F. 235° et l'*acide éthyl-2-phényl-3-cinchoninique* F. 302° cyclisé en *éthyl-4-benzo-1.2-aza-3-fluorénone* $C_{18}H_{13}ON$, F. 157°, *sulfate* F. 255° (déc.). Cette cétone est alors réduite en *éthyl-4-benzo-1.2-aza-3-fluorène* $C_{18}H_{15}N$, F. 101°. Chacun des 2 acides IV peut être décarboxylé l'un en *méthyl-3-benzyl-2-quinoléine* $C_{17}H_{15}N$, Eb_{15} : 187-192°; l'autre en *ethyl-2-phényl-3-quinoléine* $C_{17}H_{15}N$, Eb_{17} : 200-203°. L'acide phényl-3-benzyl-2-cinchoninique V est cyclisé par $POCl_3 + PCl_5$ en *benzyl-4-oxo-9-benzo-1.2.aza-3-fluorène* $C_{23}H_{15}ON$, F. 220; *2-4-dinitrophénylhydrazone* F. 308°. la cyclisation de V par SO_4H_2 fournit l'*acide benzyl-4-oxo-9-benzo-1.2-aza-2-fluorène-sulfonique* $C_{23}H_{15}O_4NS$, F. 322°. Le chlorure de l'acide phényl-2-benzyl-3-cinchoninique VI chauffé avec C_6H_6 et $AlCl_3$ se cyclise en *phényl-4-benzo-1.2-aza-3-anthranol-9* $C_{23}H_{15}ON$, F. 265°, *picrate* F. 234°, *dérivé acétylé* F. 197°. L'acide VI est cyclisé par SO_4H_2 en *acide phényl-4-benzo-1.2-aza-3-anthranol-sulfonique* $C_{23}H_{15}O_4NS$. L'*acide ω-phényl-éthyl-2-benzyl-3-cinchoninique* $C_{25}H_{21}O_2N$, F. 175° obtenu par action de l'isatine sur la dibenzylacétone se cyclise comme l'acide V par $POCl_3 + PCl_5$ en *ω-phényl-éthyl-4-chloro-benzo-1.2-aza-3-anthranol* $C_{25}H_{18}ONCl$, F. 265°, *picrate* F. 244°. La réaction de Pfitzinger étudiée sur l'isatine et la benzylacétone conduit ici à l'*acide ω-phényl-éthyl-2-cinchoninique* $C_{18}H_{15}O_2N$, F. 221°. L'acide méthyl-2-phényl-3-cinchoninique II est décarboxylé en *phényl-3-quinaldine* $C_{16}H_{13}N$, Eb_{12} : 207-209°, *picrate* F. 170°, *iodométhylate* F. 196°. Cette base se condense avec la benzaldéhyde en *styryl-2-phényl-3-quinoléine* $C_{23}H_{17}N$, F. 103°; avec l'anisaldéhyde en *méthoxy-4-styryl*)-*2-phényl-3-quinoléine* $C_{24}H_{19}ON$, F. 120°; avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde en (*nitro-2-styryl*)-*2-phényl-3-quinoléine* $C_{23}H_{16}O_2N_2$, F. 120° et avec l'ester oxalique en *ester éthylique de l'acide* (*phényl-3-quinolyl-2*)-*pyruvique* VII $C_{20}H_{17}O_3N$ F. 160°, *picrate* F. 145°. Cet ester VII fournit en outre les dérivés suivants obtenus d'après les données de Borsche et Manteufel (*Ann. Chem.*, 1936, **526**, 22) : *phényl-3-(quinolyl-2)-α-benzoyl-oxy-acrylate d'éthyle* $C_{27}H_{21}O_4N$, F. 117°; *chlorhydrate de la dinitrophénylhydrazone de l'éther éthylique de l'acide* (*phényl-3-quinolyl-2*)-*pyruvique* $C_{26}H_{21}O_6N$, HCl, F. 190°. *Ester éthylique de l'acide β-(phényl-3-quinolyl-2)-α-oximino-propionique*, F. 173°, $C_{20}H_{18}O_3N_2$ dont l'*acide* est $C_{18}H_{14}O_3N_2.H_2O$ VIII, F. 141° (déc.); *anhydride de l'acide acétyl-oximinique* $C_{20}H_{14}O_3N_2$, F. 147°, *dérivé benzoylé* $C_{25}H_{16}O_3N_2$, F. 188°. L'acide VIII fournit le (*phényl-3-quinolyl-2*)-*acétonitrile* $C_{17}H_{12}N_2$, F. 96°. L'acide benzyl-2-cinchoninique isomère de l'acide II est décarboxylé en *benzyl-2-quinoléine* $C_{16}H_{13}N$, *picrate* F. 155°, *iodométhylate* F. 208°; cette base se condense avec l'anisaldéhyde en *α-(quinolyl-2)-α-phenyl-β-(méthoxyphényl-4)-éthylène picrate* $C_{24}H_{19}ON.C_6H_3O_7N_3$, F. 225° et avec l'ester oxalique en *ester éthylique de l'acide quinolyl-2-phénylpyruvique* $C_{20}H_{17}O_3N$, F. 172°: on peut transformer cet ester en *ester éthylique de l'acide β-(quinolyl-2)-β-phényl-α-oximino-propionique* $C_{20}H_{18}O_3N_2$ dont l'acide correspondant à l'acide VIII est $C_{18}H_{14}O_3N_2$ F. 164° (déc.) mais on ne put le transformer en (quinolyl-2)-phénylacétonitrile. L'éthylbenzylcétone a été obtenue à côté de l'*acide β-éthyl-α-γ-diphényl-β-hydroxyglutarique* $C_{19}H_{20}O_5$, F. 181° (déc.) par condensation de l'α-chloro-magnésylphényl-acétate de Na et du chlorure de propionyle. M. GARRY.

Synthèses dans la série de la benzyl-isoquinoléine. III. Le diméthylester-3'.7 de la laudanosoline à partir de la laudanosine; SCHÖPF C. et THIERFELDER K. (*Ann. Chem.*, 1939, **537**, 143). — La déméthylation complète ou partielle de la laudanosine (I) a été étudiée déjà par différentes méthodes. Effectuée avec 4,5 mol. de $AlCl_3$ dans le nitrobenzol, elle fournit le triméthylester-4'.6.7 de laudanosoline ou laudanine (II) isolé sous forme de *bromhydrate* $C_{20}H_{26}O_4NBr$. Ceci fut confirmé par traitement de (I) par la soude et $SO_4(C_2H_5)_2$, il y a éthylation sur OH et

sur N, puis rupture d'un des cycles et formation d'une *des-Base* (III) que l'on coupe par ozonisation en ester éthylique de l'isovanilline et en aldéhyde IV isolé sous forme de *picrate* $C_{20}H_{24}O_{10}N_4$, F. 185°. La déméthylation de (I) est plus complète avec 6 mol. d'$AlCl_3$ et fournit le *diméthylester-3'.7 de la laudanosoline* isolé par son *bromhydrate* $C_{19}H_{24}O_4NBr$, F. 175°. Le même traitement que pour la base II fournit aussi une *des-Base* $C_{25}H_{35}O_4N$, F. 114° que l'on coupe en ester éthylique de la vanilline et en une *aldéhyde* V, *picrate* $C_{21}H_{26}O_{10}N_4$, F. 144°. La constitution du diméthylester-3'.7 de la laudanosoline fut établie par comparaison avec la codamine (OH en C_7) et la pseudolaudanine (OH en C_6). Ces 2 bases furent éthylées, transformées en des-bases puis coupées. La codamine donne une *aldéhyde picrate*, $C_{21}H_{26}O_{10}N_4$, F. 175° à côté de l'aldéhyde vératrique. La *des-base* $C_{24}H_{33}O_4N$, F. 110°, obtenue à partir de la pseudolaudanine fournit par coupure une aldéhyde dont le picrate est identique au picrate de l'aldéhyde V. Le même traitement appliqué au dimétylester-3'.4' de la laudanosoline fournit une *aldéhyde diéthylée*, *picrate* $C_{22}H_{28}O_{10}N_4$, F. 128°. Seule la déméthylation partielle de la bromo-6' laudanosine (VI) donne de bons rendements en *diméthylester de la bromo-6'-laudanosoline : iodhydrate* $C_{19}H_{23}O_4NBrI.H_2O$. La constitution du composé VI fut prouvée par éthylation, formation d'une des-Base puis coupure en aldéhyde IV et en aldéhyde bromo-6-vératrique ce qui confirme la position du Br. On a préparé aussi la *chloro laudanosine* avec de mauvais rendements $C_{21}H_{26}O_4NCl$, F. 131°.



M. GARRY.

Sur un oxalate de narcotine et un phtalate de narcotine obtenus à l'état cristallin; VOLMAR Y., DUQUÉNOIS P. et ELLERT M. (*C. R.*, 1939, **208**, 2000-2002). — Deux nouveaux sels cristallisés de la narcotine ont été obtenus en opérant en milieu alcoolique ou acétonique. *Oxalate acide anhydre*, HOOC-COOH, $C_{22}H_{23}NO_7$ (par dissolution dans l'acétone d'un mélange équimoléculaire de *l*-narcotine et d'acide oxalique bihydraté) : sel microcristallin, incolore, F. 174°, $[\alpha]_D^{20} + 39°,5$ ($c = 4$ 0/0 dans l'eau), $[\alpha]_D^{20} + 76°$ ($c = 4$ 0/0 dans l'alcool à 80°). *Phtalate acide anhydre*, $C_6H_4(COOH)_2, C_{22}H_{23}NO_7$ (par dissolution à chaud de quantités équimoléculaires de *l*-narcotine et d'acide phtalique dans l'alcool à 95°) : petits prismes mâclés, incolores, F. 160°, $[\alpha]_D^{22} + 115°$ ($c = 4$ 0/0 dans $CHCl_3$).

Y. MENAGER.

Sur la péganine (vasicine). 13e communication; SJÄTH E. (*Monatsh.*, 1938, **72**, 115-142). — Revue et discussion sur la constitution de cet alcaloïde

H. WAHL.

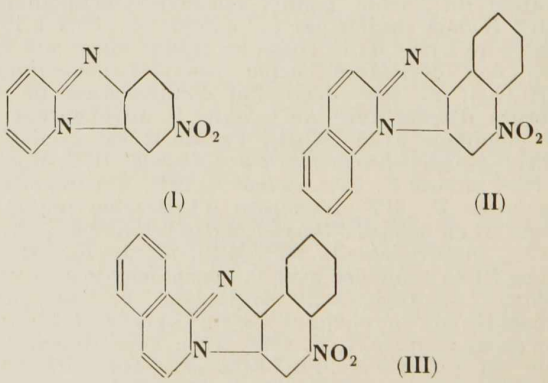
Dérivés du pyrazole; GHOSH T. J. et DAS-GUPTA D. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 63-66). — *α-Indolyl-4-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone* (Cl_2Zn sur la méthyl-3-acétylphénylhydrazone-4-phényl-1-pyrazolone), plaques (alcool), F. 238° (déc.) ; *diphenyl-1.1'-diméthyl-3.3'-dipyrazole-4.5.4'-5'* (méthyl-3-acétylphénylhydrazone-4-phényl-1-pyrazolone en solution alcoolique + ClH gazeux), plaques rectangulaires (OH_2), F. 129-130° ; *phényl-1-méthyl-3-(méthyl-2'-acétopyrrolo-3')-4,5-pyrazole-4'.5'* phényl-1-méthyl-3-amino-4-pyrazolone + acétylacétone), plaques rectangulaires (CH_3CO_2H), F. > 320°, *dérivé benzylidénique*, F. > 300°.

M. GRANDPERRIN

La préparation du méta- et du para-bis-(diméthyl-2'.3'-pyrazolon-5'-yl-1')-benzène (m- et p-diantipyrines); BÖESEKEN J. et ROOS J. B. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 58-62). — La *m*-phénylènedihydrazine se combine avec 2 molécules d'éther acétylacétique en donnant une *m*-dihydrazone qui par ébullition dans le xylène renfermant un peu de CH_3CO_2H se transforme en *m-phénylène-dipyrazolone* F. 185-187°. En opérant de la même façon à partir de la *p*-phénylène-dihydrazine, on a obtenu la *p-phénylène-dipyrazolone* qui est amorphe. En traitant la *m*-phénylène-dipyrazolone par CH_3I dans CH_3OH à 110° en tube scellé, on obtient la *m-bis-(diméthyl-2'.3'-pyrazolon-5'-yl-1')-benzène* F. 177-179°. En méthylant de la même façon, mais à 130°, la *p*-phénylène-dipyrazolone, on obtient le *p-bis-(diméthyl-2'.3'-pyrazolon-5'-yl-1')-benzène* F. 300°. (Français.) M. MARQUIS.

Sur le pyrazolo- et le dipyrazolo-tétrahydronaphtalène; VESELY V. et STOJANOWA I. (*Chemické Listy* (5), 1939, **33**, 74-75). — Les auteurs ont obtenu le pyrazolo-tétrahydronaphtalène en partant de 5-acétaminotétraline. Le dipyrazolo-tétrahydronaphtalène a été obtenu en partant de 5.8-diamino-tétraline. Etude des caractères chimiques des corps obtenus. CHWATT.

Pyrido-1'.2''.1.2-benziminazoles et dérivés (diazalines-1.3 cycliques); MORGAN G. et STEWART J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1057-1066). — Les auteurs se sont proposés de généraliser la réaction de condensation qui fournit des diazalines-1.3 cycliques (*J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1292). La *N-dinitro-2'.4'-phényl-amino-2-pyridine*, F. > 280°, chauffée dans le naphtalène ou dans le diphényle bouillant, fournit la *pyrido-1.2-nitro-7-benzo-4.5-diazaline-1.3* (I), F. 262-263°, réduite en

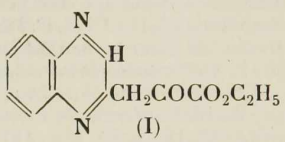


....amino-7..., F. 227°, désaminée en *pyrido-1.2-benzo 4.5-diazaline-1.3*, F. 179°. La *N.dinitro-2'.4'-phényl-amino-2-quinoléine*, F. 221°, est transformée de même en *quinolo-1-2-nitro-7-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 238°, *....amino-7...*, F. 233°, et *quinolo-1.2-benzo-4 5-diaza-*

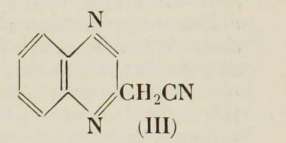
line-1.3, F. 102-103°; *isoquinolo-1.2-nitro-7 (ou 9)-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 271-272°, *....amino...*, F. 266-267°, la cyclisation de la *N-dinitro-2'.4'-phényl-amino-1-isoquinoléine*, F. 230-231°, donne l'isoquinolo-1.2-nitro-7-benzo-4.5-diazaline-1.3, identique à la précédente, *isoquinolo-1.2-benzo 4.5-diazaline-1.3*, F. 129°. La *N-dinitro-2'.4'-naphtyl-1'-amino-2-pyridine*, F. 192°, fournit la *pyrido-1.2-nitro-7-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 240-241°, *....amino-7...*, F 238-239°, *pyrido-1.2-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 187°, *tétrahydropyrido-1.2-amino-7-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 238-239°, *tétrahydropyrido-1.2-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 158-159°. La *N-dinitro-2'.4'-phénylnaphtyl-1'-amino-2-quinoléine*, F. 262°, donne la *quinolo-1.2-nitro-7-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3* (II), F. >280°, *....amino-7...*, F. 244-245°, *quinolo-1.2-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 166°. La *N-dinitro-2'.4'-naphtyl-1'-amino-1-isoquinoléine*, F. 232° donne l'*isoquinolo-1.2-nitro-7-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3* (III), F. >280°, *...amino-7....*, F. 252-253°, *isoquinolo-1.2-benzo-8.9-benzo-4.5-diazaline-1.3*, F. 184°.

P. CARRÉ.

Sur des esters pyruviques substitués hétérocycliques III ; BORSCHE W. et DŒLLER W. (*Ann. Chem.*, 1938, **537**, 39). — Les esters quinoxalyl-pyruvique-2 et méthyl-3 quinoxalyl-pyruvique-2 sont comparés à l'ester quinolyl-pyruvique 2 au sujet de l'activité du groupement méthylène. La condensation de la méthyl-2-quinoxaline avec l'oxalate d'éthyle fournit l'*ester éthylique de l'acide quinoxalyl-pyruvique-2* I $C_{13}H_{12}O_3N_2$ F. 161° ; *picrate* F. 131° ; *iodométhylate* F. 176° (déc.) ; *dérivé o-benzoylé* F. 94-98° ; *oxime* F. 146° ; *hydrazone-hydrazide* F. 225° ; *2.4-dinitrophénylhydrazone* F. 136°. L'ester I ne peut être saponifié Par diazotation I fournit la *β-phénylhydrazone du β-(quinoxalyl-2)-α.β-dioxo-propianate d'éthyle* $C_{19}H_{16}O_3N_4$ F. 158° qui se résinifie par chauffage avec KOH méthylalcoolique. La diazotation de I à partir de la *p*-toluidine fournit une *toluyl-4-hydrazone* homologue $C_{20}H_{18}O_3N_4$ F. 149° que la potasse méthylalcoolique transforme non pas en quinoxaline aldéhyde-2-toluylhydrazone mais en un *composé* $C_{17}H_{12}O_2N_2$ F. 244° (déc.). L'ester I se condense avec la benzaldéhyde en présence de *p*-toluidine en *(toluyl-4)-1-phényl-2-(quinoxalyl-2)-3-dioxo-4.5 pyrrolidine* II $C_{25}H_{19}O_2N_3$ F. 283° ; avec la benzaldéhyde en présence de naphtylamine en *naphtyl-2'-1-phényl-2-(quinoxalyl-2)-3-dioxo-4.5-pyrrolidine* $C_{28}H_{19}O_2N_3$, F. 290° (déc.) L'*o* aminobenzaldéhyde se condense avec I en *ester éthylique de l'acide quinoxalyl-2'-3-quinaldinique* $C_{20}H_{15}O_2N_3$ F. 153° ; *ester méthylique* $C_{19}H_{13}O_2N_3$ F. 172°. L'*acide libre* F. 181° (déc.) perd CO_2 par fusion en donnant la *(quinoxalyl-2)-3-quinoléine* $C_{17}H_{11}N_3$, F. 214° ; *picrate* $C_{23}H_{14}O_7N_6$ F. 238° ; *iodométhylate* $C_{18}H_{14}N_3I$, F. 268°. Avec l'*o*-phénylène-diamine l'ester I se condense en *hydroxy-3'-diquinoxalyl-2.2'-méthane* $C_{17}H_{12}ON_4$ F. 307°. Contrairement à l'ester I son oxime se saponifie très facilement en donnant l'*oxime de l'acide quinoxalyl-pyruvique-2* $C_{11}H_9O_3N_3 + H_2O$, F. 191° (déc.) décomposé par l'anhydride acétique en *quinoxalyl-acétonitrile-2* III $C_{10}H_7N_3$ F. 116°. Ce nitrile est acétylé en *(quinoxalyl-2)-1-cyanacétone-1* $C_{12}H_9ON_3$, F. 228°, on a préparé de plus les dérivés du nitrile III : *diméthylamino-anil-4 du nitrile de l'acide quinoxalyl-glyoxylique-2* $C_{18}H_{15}N_5$, F. 251° ; *p-toluyl-hydrazone du nitrile de l'acide quinoxalylglyoxylique-2* $C_{17}H_{13}N_5$, F. 187° ; *p-méthoxy-phénylhydrazone du nitrile de l'acide quinoxalylglyoxylique-2* $C_{17}H_{13}ON_5$, F. 188°. La condensation de III avec la benzaldéhyde fournit le *nitrile de l'acide α-(quinoxalyl-2-cinnamique* $C_{17}H_{11}N_3$, F. 146° ; avec l'anisaldéhyde : le *nitrile de l'acide α-(quinoxalyl-2')-méthoxy-4-cinnamique* $C_{18}H_{13}ON_3$, F. 162° ; avec la quinoxalyl-aldéhyde : le *nitrile de l'acide α-β-di-(quinoxalyl-2-acrylique* $C_{19}H_{11}N_5$ F. 245° ; avec l'aldéhyde salicylique : la *(quinoxalyl-2)-3-coumarine* $C_{17}H_{10}O_2N_2$ F. 196° ; avec l'isatine le *[(quinoxalyl-2-)-cyanométhène]-3-oxo-2-dihydro-2.3-indol* $C_{18}H_{10}ON_4$, F. 306°. Le nitrile III ne peut être transformé en acide quinoxalylacétique-2 ni par hydrolyse, ni par alcoolyse et saponification. Le chauffage de la diméthyl-2.3-quinoxaline avec l'oxalate d'éthyle fournit l'ester éthylique de l'acide méthyl-3-quinoxalyl-pyruvique-2 IV (*Chem. Zentr.*, 1928, II, 1567), *picrate* $C_{20}H_{17}O_{10}N_5$, F. 140° ; *dérivé o-benzoylé*, F. 119°, *oxime*, F. 181° ; *dinitrophénylhydrazone*, F. 179°, mais aucune trace de l'ester éthylique de l'acide quinoxalyl-dipyruvique-2.3 ne fut obtenue à côté de IV. L'ester IV est saponifié en *acide méthyl-3-quinoxalyl-pyruvique-2* $C_{12}H_{10}O_3N_2$, F. 223°. Cet ester reste insensible vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et de toute diazotation Par contre il donne avec l'*o*-phénylène-diamine le *méthyl-3-hydroxy-3'-diquinoxalyl-2.2' méthane*, $C_{18}H_{14}ON_4$ F. 355°. L'oxime de l'ester IV fournit avec l'anhydride acétique le *méthyl-3-quinoxalyl-acétonitrile-2* (homologue du composé III) $C_{11}H_9N_3$, F. 131° dont on a préparé les dérivés : *diméthylamino-anil-4 du nitrile de l'acide méthyl-3-quinoxalylglyoxylique-2* : $C_{19}H_{17}N_5$, F. 183° ; *p-toluylhydrazone du nitrile de l'acide méthyl-3-quinoxalylglyoxylique-2* $C_{18}H_{15}N_5$ F. 223°, *p-méthoxy-phénylhydrazone du nitrile de l'acide méthyl-3-quinoxalylglyoxylique-2* $C_{18}H_{15}ON_5$, F. 204° ; le *nitrile de l'acide α-(méthyl-3-quinoxalyl-2)-cinnamique* $C_{18}H_{13}N_2$; F. 138° ; *nitrile de l'acide α-(méthyl-3-quinoxalyle-2-)-p-méthoxycinnamique* $C_{19}H_{15}ON_3$, F 143°. — On a préparé la *quinoxaline-aldéhyde-2* $C_9H_6ON_2$ F. 110°, *oxime* F. 197°, *phénylhydrazone* F. 229° par oxydation (SeO_2) de la méthylquinoxaline-2 à côté de l'acide quinoxaline-carbonique-2.



(I)

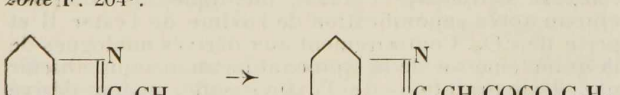


(III)

M. GARRY.

Sur des esters pyruviques substitués hétérocycliques IV ; BORSCHE W. et DOELLER W. (*Ann. Chem.*, 1938, **537**, 53). — *Sur les esters pyruviques dérivés du méthyl-2-benzoxazole, du méthyl-2-benzothiazole et des méthyl-2-benzimidazoles substitués.* On a comparé la réactivité du groupement méthylène de ces composés à celle des esters dérivés de la quinoléine et de la quinoxaline. Le méthyl-2-benzoxazole (I) se condense avec l'oxalate d'éthyle en *benzoxazolyl pyruvate d'éthyle-2* (II) $C_{12}H_{11}O_4N$, F. 69° ; *oxime*, F. 127° ; *dinitrophénylhydrazone* F. 194° ; par saponification on obtient l'*acide benzoxazolyl-pyruvique-2* (III) $C_{10}H_7O_4N$, F. 154° (déc.). Cet acide se transforme après oxymation en un *composé* $C_9H_8O_2N_2$, F. 199°, identique au composé obtenu après saponification de l'oxime de l'ester II et perte de CO_2. Contrairement aux dérivés analogues de la quinoléine ou de la quinoxaline on n'a pu obtenir par déshydratation de l'oxime acide, aucun dérivé acétonitrile. H_2O_2 transforme l'acide III en *acide benzoazolylacétique* $C_9H_7O_3N$, F. 116° (déc.) qui fournit par distillation le méthylbenzoxazole-2. Par diazotation l'ester II fournit la *phénylhydrazone du β-(benzoxazolyl-2)-α.β-dioxo-propionate d'éthyle* $C_{18}H_{15}O_4N_3$, F. 131° ou la *p-toluylhydrazone du β-(benzoxazolyl-2)-α.β-dioxo-propionate d'éthyle* $C_{19}H_{17}O_4N_3$ F. 165°. Le traitement par les alcalis de ces hydrazones ne donne aucune aldéhyde hydrazone. L'ester II se condense avec la benzaldéhyde en présence de *p*-toluidine ou de naphtylamine en *(toluyl-4)-1-phényl-2-(benzoxazolyl-2)-3 dioxo-4-5, pyrrolidine* $C_{24}H_{18}O_3N_2$, F. 288° ou en *dérivé (naphtyl 1)-2...* $C_{27}H_{18}O_3N_2$, F. 302°. L'ester II fournit avec l'*o*-phénylène diamine l'*(hydroxy-3-quinoxalyl-2)-(benzoxazolyl-2)-méthane* (IV). $C_{16}H_{11}O_2N_3$, F. 330° et avec

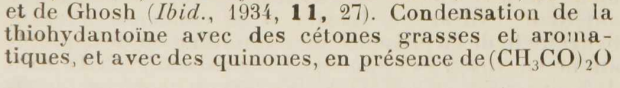
l'amino-benzaldéhyde le *(benzoxazolyl-2)3-quinoléine-carbonate d'éthyle-2* $C_{19}H_{14}O_3N_2$, F. 144. L'acide libre fond à 174° et se transforme par chauffage en *(benzoxazolyl-2)-3-quinoléine* $C_{16}H_{10}ON_2$, F. 178°, *picrate*, F. 203°. Le méthylbenzothiazol se condense avec l'oxalate d'éthyle en *benzothiazolyl-pyruvate d'éthyle-2* (V), $C_{12}H_{11}O_3NS$, F. 166°, *picrate*, F. 155° (déc.) *oxime*, F. 147°; *dinitrophénylhydrazone* F. 194°. On libère par C_2H_5OK l'*acide benzothiazol-pyruvique-2*, $C_{10}H_7O_3NS$, F. 173° (déc.). Celui-ci est oxydé par (SeO_2) en *acide benzothiazol-acétique* caractérisé après décarboxylation par formation du méthylbenzothiazol. L'ester V après diazotation fournit la *phénylhydrazone du* β-*(benzothiazolyl-2)*-α.β-*dioxopropionate d'éthyle* $C_{18}H_{15}O_3N_3S$, F. 146 (déc.) saponifié en *acide* correspondant $C_{16}H_{11}O_3N_3S$, F. 243° (déc.) et la *toluylhydrazone du* β-*(benzothiazolyl-2.α.β-dioxopropionate d'éthyle* $C_{19}H_{17}O_3N_3S$, F. 143° saponifiée en *acide* $C_{17}H_{13}O_3N_3S$, F. 207° (déc.). De même que l'ester II, l'ester V fournit la *(toluyl-4)-1-phényl-2-(benzothiazolyl-2)-3-dioxo-4.5-pyrrolidine* $C_{24}H_{18}O_2N_2S$, F. 270° (déc.) et la *(naphtyl-2)-1-phényl-2-(benzothiazolyl-2)-3-dioxo-4.5-pyrrolidine* $C_{27}H_{18}O_2N_2S$, F, 286° (déc.); avec l'*o*-phénylène-diamine on obtient : l'*(hydroxy-3-qoinoxalyl-2)-(benzothiazolyl-2)-méthane* $C_{15}H_{11}ON_3S$, F. 318°, et avec l'*o*-amino-benzaldéhyde : le *(benzothiazolyl-2)-3-quinoléine carbonate d'éthyle-2* $C_{19}H_{14}O_2N_2S$, F. 158°. Cet ester carbonique est saponifié puis décomposé par la chaleur en *(benzothiazolyl-2)-3-quinoléine* $C_{16}H_{10}N_2S$, F. 198°, *picrate* F. 223°, *iodométhylate* F. 152° (déc.). L'oxime de l'ester V est saponifiée en *oxime de l'acide benzothiazolyl-pyruvique* $C_{10}H_8O_3N_2S$, F. 200° (déc.) que l'anhydride acétique décompose en *benzothiazolyl-acétonitrile-2* $C_9H_6N_2S$, F. 98° dont on obtient les dérivés : *cyano-1-(benzothiazolyl-2)-1-acétone* $C_{11}H_8ON_2S$, F. 229°; *diméthylamino-anil-4 du nitrile de l'acide benzothiazolylglyoxylique-2* $C_{17}H_{14}N_4S$, F. 251° ; *toluylhydrazone du nitrile de cet acide* $C_{16}H_{12}N_4S$, F. 193° et *p-méthoxyphénylhydrazone* $C_{16}H_{12}ON_4S$, F. 169° ; *nitrile de l'acide* α-*(benzothiazolyl-2)-cinnamique* $C_{16}H_{10}N_2S$, F. 121° ; *nitrile de l'acide* α-*(benzothiazolyl-2)-p-méthoxycinnamique* $C_{17}H_{12}ON_2S$, F. 145° ; *nitrile de l'acide* α.β-*di-(benzothiazolyl-2)-acrylique* $C_{17}H_9N_3S_2$, F. 211° ; [*(benzothiazolyl-2)-cyanométhène*]-*3-oxo-2-dihydro-2.3-indol* $C_{17}H_9ON_3S$, F. 240°. La condensation de l'oxalate d'éthyle avec le diméthyl-1.2-benzimidazol ou avec le méthyl-2-phényl-1-benzimidazol fournit le *(méthyl-1-benzimidazolyl)-pyruvate d'éthyle-2* $C_{13}H_{14}O_3N_2$, F. 154°, ou le *((phényl-1-benzimidazolyl)-pyruvate d'éthyle-2* $C_{18}H_{16}O_3N_2$, F. 151° avec de très faibles rendements. On a préparé en outre le *phényl-1-phtalidène-méthène-2-benzimidazol* $C_{22}H_{14}O_2N_2$, F. 280° et la *benzothiazol-aldéhyde-2* C_8H_5ONS, F. 65° par oxydation (SeO_2) de la méthylquinoxaline-2 ; *oxime* F. 186°, *phénylhydrazone* F. 204°.



(I) (II)

M. GARRY.

Colorants dérivés de la thiohydantoïne. III ; Pendse G. P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 229-231). — Complément des recherches de Pendse et Dutt (*Ibid.*, 1930, **7,** 953), de Namjoshi et Dutt (*Ibid.*, 1931, **8,** 241) et de Ghosh (*Ibid.*, 1934, **11,** 27). Condensation de la thiohydantoïne avec des cétones grasses et aromatiques, et avec des quinones, en présence de $(CH_3CO)_2O$ il se forme intermédiairement un dérivé acétylé instable ; les dérivés suivants ont été préparés : *Phénanthrène quinone-thiohydantoïne*, aiguilles brun vert, F. 146° ; *tétraméthyldiaminobenzophénone-thiohydantoïne*, aiguilles jaune pâle, F. 166° ; *acénaphtoquinone-thiohydantoïne*, poudre brune, F. > 260° ; *isatine-thiohydantoïne*, prismes brun rouge, F. > 260° ; *fluorénone-thiohydrntoïne*, aiguilles jaune-gris, F. 102° ; *dioxy-1.2-anthraquinone-thiohydantoïne*, prismes vert jaunâtre, F. 157° ; *benzile-thiohydantoïne*, plaques jaune vert, F. 93° ; *dibenzylidène-acétone-thiohydantoïne*, plaques brun clair, F. 113° ; *p-benzoquinone-thiohydantoïne*, aiguilles orangé brun, F. 136° ; *anthraquinone-thiohydantoïne*, écailles jaune pâle, F. 167°. Ces dérivés sont solubles : C_2H_5OH, CH_3OH, $CHCl_3$, $CH_3COOC_2H_5$, les acides minéraux, les alcalis, et teignent la laine et la soie. Les condensations avec l'acétone, la méthylpropylcétone, la diéthylcétone, la cyclopentanone, la coumarine et l'acétophénone n'ont pas lieu dans ces conditions.

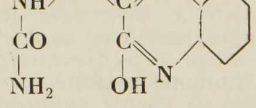


M. GRANDPERRIN.

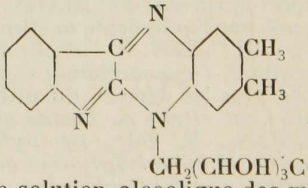
Sur le dédoublement et les propriétés optiques de l'iso-amarine ; Lifschitz L. et Bos J. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58,** 638-642). — Les valeurs singulières obtenues par Snape (*J. Chem. Soc.*, 1900, **77,** 778) pour les pouvoirs rotatoires des isomères optiques de l'iso-amarine sont dues à l'impureté de sa préparation et à son dédoublement incomplet. Les auteurs ont déterminé les pouvoirs rotatoires des *d.*tartrates acides, des chlorures et des bases libres et ont trouvé les valeurs suivantes : *d.*tartrate de la *d.*base F. 196°, $[\alpha]_D = +123°,7$ $M_D = +554°$; *d.*tartrate de la *l*-base F. 207°, $[\alpha]_D = -107°,4$, $M_D = -481°$; *l.*iso-amarine F. 180°, $[\alpha]_D = -46°,9$, $M_D = -140°$; *d*-iso-amarine $[\alpha]_D = +46°,3$, $M_D = +138°$; *l*-base dans ClH *n*/10 $[\alpha]_D = -139°,7$, $M_D = -417°$; *d*-base dans ClH *n*/10 $[\alpha]_D = +140°,1$ $M_D = +417°$.

(Allemand) M. MARQUIS.

A propos des azines ; Bednarczyk W. et Marchlewski L. (*Biochem. Z.*, 1939, **300,** 46-55). — La condensation d'alloxan avec l'orthophénylène-diamine aboutit à la production d'un corps jaune



P. F 238 à 239°. Le spectre d'absorption U. V. montre deux maxima sur 3010 et 3875 Å (log. ε = 3,62 et 3,20) et deux minima sur 2760 et 3570 Å (log ε = 3,28 et 3,06). Le spectre de l'allonazine a trois maxima et trois minima. L'indophéxazine a des maxima d'absorption sur 2685, 3570 et 3970 Å (log ε = 4,55 ; 4,18 et 3,53) et des minima sur 2440 ; 2950 et 3810 Å (log ε = 3,66 ; 3,17 et 3,45). Enfin on prépare



qui présente en solution alcoolique des maxima d'absorption sur 2760 et 3760 Å (log ε = 4,52 et 4,14) et des minima sur 2410 ; 3100 et 4120 Å (log ε = 3,75 ; 3,24 et 2,94).

P. REISS.

Sur les spectres d'absorption de corps organiques dans l'acide sulfurique concentré. III. Substances ayant des groupements éthylène et car-

bonyle ; Bandow F. (*Biochem. Z.*, 1938, **298**, 81-100). — Les permiers termes de la série des acides désaturés à chaîne linéaire n'absorbent en solution dans l'acide sulfurique que dans l'ultraviolet au-dessous de 2700 Å ; les termes supérieurs absorbent jusque dans le visible avec un maximum sur 3050 Å. D'autres corps à double liaison donnent également des spectres caractéristiques en solution sulfurique. Des corps aromatiques donnent également des réactions colorées. On étudie l'influence de la dilution sur les spectres et l'on compare avec les spectres obtenus en solution dans l'acide phosphorique.

P. REISS.

Sur les spectres d'absorption de substances organiques dans l'acide sulfurique concentré. IV. Composés hétérocycliques ; Bandow F. (*Biochem. Z.*, 1938, **299**, 199-221). — Spectres d'absorption visible et ultraviolette des composés suivants : scatol, indol, indican, tryptophane, allantoïdine, acide urique, adénine, hypoxanthine, guanine, porphyrine, bilirubine, créatine, créatinine, atropine, vitamines B_1 et B_2, nicotine, en solution dans SO_4H_2. On a également étudié différents quinoléines et acridines et l'*o*-amino-azotoluène. Dans peu de cas SO_4H_2 produit des modifications chimiques. Il n'y a pas de règle commune pour l'influence de SO_4H_2 sur les spectres par rapport à d'autres solvants.

P. REISS.

Formation d'amines bicycliques ; Prelog V., Cerkovnikov E. et Ustricev G. (*Lieb. Ann. Chem.*, 1938, **535**, 37). — La formation des amines bicycliques peut être facilitée ou retardée par l'oscillation de l'atome d'azote coordinant trivalent (Meisenheimer, *Bull.*, t. **57**, p. 1747). L'aminométhyl-4-tétrahydropyrane I est préparé à partir de l'acide tétrahydropyran-acétique-4 d'après Curtius-Schmidt, *chorhydrate* de la base I $C_6H_{14}ONCl$ F. 194°, *bromhydrate* F. 202°. L'action de BrH sur ce bromhydrate provoque l'ouverture du cycle et fournit le *bromhydrate de l'(amino-méthyl)-3-dibromo-1.5-pentane* $C_6H_{14}NBr_3$ F. 182° que l'on transforme par NaOH *n*/10 en *bicyclo-aza-[1.2.2]-heptane-1.* La même méthode fournit l'*(amino-2-éthyl)-4-tétrahydropyrane* $C_7H_{15}ON$, Eb_{13} : 88° dont le *bromhydrate* F. 144° traité par BrH est transformé en *bromhydrate de l'(amino-2-éthyl)-3-dibromo-1.5-pentane* $C_7H_{16}NBr_3$ F. 175°, celui-ci est alors cyclisé en quinuclidine. La méthode de Curtius appliquée à l'acide tétrahydropyrane-carbonique-4 fournit l'*amino-4-tétrahydropyrane* $C_5H_{11}ON$, Eb_{13} : 52°. Le bromhydrate $C_5H_{12}ONBr$ F. 190° est transformé par BrH en *bromhydrate de l'amino-3-dibromo-1.5-pentane* $C_5H_{12}NBr_3$ F. 182°. La base bicyclique correspondante ne put être obtenue. On essaya en vain de préparer le triéthylène-diamine-(bicyclo-[1.2.2]-diaza-1.4-octane). Dans ce but, l'ester monoéthylique de l'éthylèneglycol fut transformé en *éthoxy-2-éthyl-phénylsulfonate* $C_{10}H_{14}O_4S$, Eb_{10} : 180-190°. II. L'action de la N-phényl-pipérazine sur II fournit la *N-(éthoxy-2-éthyl)-N'-phénylpipérazine* $C_{14}H_{22}ON_2$, Eb_{10} : 190-193° transformée après nitrosation en *N-(éthoxy-2-éthyl)-pipérazine* $C_8H_{18}ON_2$, Eb_{10} : 100°. III. BrH transforme la base IV en *bromhydrate de N-(bromo-2-éthyl)-pipérazine* $C_6H_{15}N_2Br_3$ F. 240°, *picrate* F. 257°, *chlorhydrate* F. 273°, *chloroplatinate* F. 281°. A côté du picrate F. 257° on trouve un 2e picrate F. 247° correspondant à la N-(oxy-2-éthyl)-pipérazine, *chlorhydrate* F. 182°, *chloroplatinate* F. 248°. Mais aucune base cyclique ne fut obtenue.

M. GARRY.

Dérivés de l'acridine comme antimalariques. II. Basu U. P. et Das-Gupta S. J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 100-106). — Préparation de diverses sulfoamidoacridines en vue d'étudier l'influence d'un substituant nucléaire et sulfoamido sur les propriétés chimiothérapeutiques des dérivés de la (dialcoyl-amino-alcoyl)-5 aminoacridine. Le rendement du produit de condensation d'un dérivé de la chloro-5-acridine et d'une amine ou dérivé aminé augmente en présence de substituants négatifs en position 2 sur le premier composé ; les propriétés des produits de condensation montrent qu'il existe une forme acridonimine. *Acide chloro-2-sulfonamido-4-benzoïque* (oxydation du chloro-2-sulfoamido-4-toluène), fines aiguilles, F. 198-199° ; *acide sulfonamido-5-méthoxy-4'-diphénylamine-carboxylique-2* (précédent + *p*-anisidine + CO_3Na_2 + Cu + alcool amylique, aiguilles jaune vert, F. 242° ; *sulfonamido-2-chloro-5-méthoxy-7-acridine* :

$C_{14}H_{11}O_3N_2ClS$

(précédent + $POCl_3$), aiguilles jaunes [$(CH_3)_2CO$] ; *sulfonamido-2-méthoxy-7-(ω-diéthylamino-isoamyl)-amino-5-acridine* (précédente en solution dans C_6H_5OH + δ-diéthylamino-α-méthylbutylamine), cristaux jaune orangé, F. 115-120°, sa solution alcoolique est fluorescente ; *sulfonamido-2-méthoxy-7-(δ-diéthylaminobutyl)-amino-5-acridine*, aiguilles, F. 110-115°. *Acide chloro-2-sulfonamido-5-benzoïque* (acide *o*-chlorobenzoïque + acide chlorosulfonique, puis NH_3), aiguilles, F. 217-219°, *acide chloro-2-sulfone-diéthylamido-5-benzoïque*, aiguilles F. 147° ; *acide chloro-2-sulfone-phénylamido-5-benzoïque*, F. 194-195° ; *acide sulfonamido-4-méthoxy-4'-diphénylamine-carboxylique-2*, aiguilles jaune vert (alcool dilué), F. 239-240° ; *acide sulfone-diéthylamido-4-méthoxy-4'-diphénylamine-carboxylique-2*, F. 170-171° ; *acide sulfone-phénylamido-4-méthoxy-4'-diphénylamine-carboxylique-2*, F. 233°. *Sulfonamido-3-chloro-5-méthoxy-7-acridine*, aiguilles jaunes (acétone), F. > 230° ; *sulfondiéthylamido-3-chloro-5-méthoxy-7-acridine*, aiguilles (C_6H_6), F. 184-186°, sa solution est fluorescente ; *sulfone-phénylamido-3-chloro-5-méthoxy-7-acridine*, aiguilles jaunes (acétone), F. 207-208°. *Sulfonamido-3-méthoxy-7-(ω-diéthyl-amino-isoamylamino-5-acridine*, aiguilles jaunes, F. vers 135° ; *sulfonamido-3-méthoxy-7-(δ-diéthylaminobutyl)-amino-5-acridine*, aiguilles jaune orangé, F. vers 138° ; *sulfone-diéthylamido-3-méthoxy-7-(ω-diéthylamino-isoamyl)-amino-5-acridine* ; son *dichlorhydrate* fond à 240-241° ; *sulfonediéthylamido-3-méthoxy-7-(diéthylaminobutyl)-amino-5-acridine dichlorhydrate*, F. 251-252° ; *sulfone-phényl-amido-3-méthoxy-7-(ω-diéthylamino-isoamyl)-amino-5-acridine*, cristaux jaune orangé, F. 105-110° ; *sulfone-phénylamido-3-méthoxy-7-(ω-diéthylaminobutyl)-5-aminoacridine*, F. 100-105°, sa solution est très fluorescente. *Acide chloro-5-sulfoamido-4'-diphénylamine-carboxylique-4* (acide dichloro-2.4-benzoïque + *p*-aminobenzène sulfonamide), aiguilles vert jaune, F. 207°, il ne subit pas d'acridinisation par chauffage avec Cl_5P ; *acide chloro-5-sulfonediéthylamido-4'-diphénylamine-carboxylique-4*, F. 101-102° ; il ne donne pas l'acridine correspondante. *Acide chloro-5-acétylamino-4'-diphénylamine-carboxylique-2* (acide dichloro-2.4-benzoïque + *p*-aminoacétanilide), F. 287-288° ; *dichloro-2.5-acétylamino-7-acridine*, aiguilles orangées, F. 242-243° ; *chloro-2-amino-7-acridone*, aiguilles rouges se décomposant au-dessus de 250°.

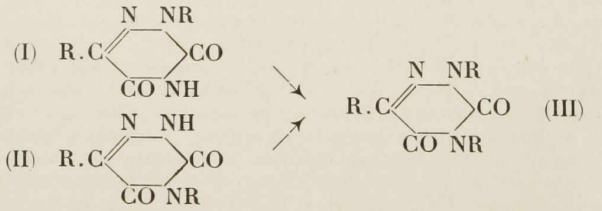
M. GRANDPERRIN.

Thio-et séléno-acridones N-substituées ; Glen K. et Schaarschmidt R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1246-1256). — On a préparé, par actions successives de $POCl_3$ et de $S_2O_3Na_2$ sur les alcoylacridones correspondantes : la *N-méthylthioacridone* $C_{14}H_{11}NS$, F. 263°, s'obtenant aussi en chauffant le N.N'-diméthylacridène avec S à 240° ; la *N-éthylthioacridone*, F. 218° ; la *N-phénylthioacridone*, F. 228° ; en remplaçant $S_2O_3Na_2$ par le sélénosulfate de K on a obtenu la *N-méthylsélénoacridone*, $C_{14}H_{11}NSe$, F. 259°, et la *N-éthylsélénoacridone*, F. 242-243°.

P. CARRÉ.

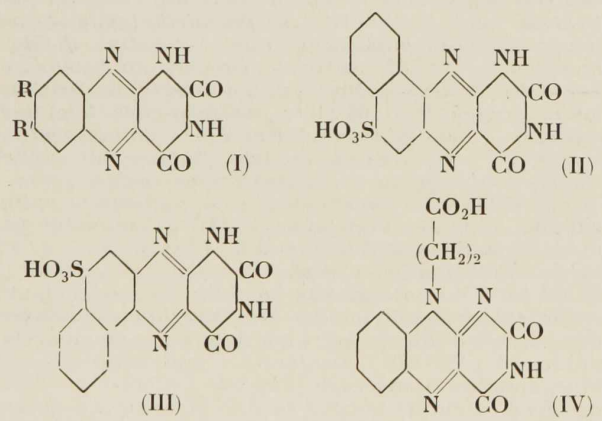
Sur les éthers des dioxytriazines ; Cattelain E. (*C. R.*, 1939, **208**, 1656-1658). — L'auteur a obtenu, par une méthode indirecte qui éclaire la constitution des

éthers des dioxytriazines, les mono-éthers de la forme (I) : ils sont produits, en même temps qu'un mercaptan, lorsqu'on hydrolyse par ClH en milieu alcoolique les diéthers des sulfoxytriazines. Les monoéthers ainsi préparés sont différents de ceux qu'a obtenus Bougault par alcoylation directe et qui sont de la forme (II), mais l'éthérification des uns et des autres conduit aux mêmes diéthers qui ont par conséquent la forme (III).



Y. MENAGER.

Synthèses dans les groupes de l'alloxazine, de l'isoalloxazine (flavine) et de la lumazine. III. Synthèse de quelques dérivés acides; GANAPATI K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 121-128). — Plusieurs dérivés de l'alloxazine ont été synthétisés par condensation de l'acide *o*-phénylènediaminesulfonique et de l'acide diamino-1.2-naphtalènesulfonique-4 avec l'alloxane. Acide alloxanesulfonique-6 ou 7 (I avec R=H et R'=SO_3H ou l'inverse) $C_{10}H_6O_5N_4S$, aiguilles jaunes. Acide benzo-7.8-alloxanesulfonique-6 (II) ou acide benzo-5.6-alloxanesulfonique-7 (III) $C_{14}H_8O_4N_5S$, solide jaune orange. D'autre part, en condensant l'*o*-nitraniline avec l'acide β-bromopropionique, on a obtenu l'acide N-(*o*-nitrophényl)-β-aminopropionique, F. 141-142°, qui, réduit par un stannite alcalin et condensé avec l'alloxane en solution acide, a fourni l'acide isoalloxazine ou flavine-β-propionique-9 (IV) $C_{13}H_{10}O_4N_4$, aiguilles jaune d'or, F. 219°.



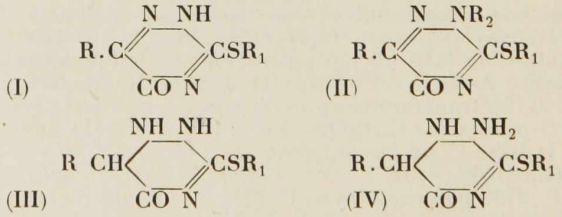
En vue d'obtenir le dérivé méthylé 6 correspondant, on a préparé de même l'acide N-(nitro-2-méthyl-4-phényl)-β-aminopropionique, prismes rouges brillants, F. 148-149°, mais sa condensation après réduction avec l'alloxane n'a fourni qu'un produit différent du produit attendu, aiguilles jaunes, F. 225°. Enfin, l'auteur a préparé l'acide nitro-3-amino-4-cinnamique, F. 225° (déc.), qui, réduit par un stannite alcalin en acide diamino-3.4 et condensé avec l'alloxane, a donné l'acide alloxazine-β-acrylique-6 ou 7 (I avec R=H et R'=-CH=CH-CO_2H ou l'inverse), masse orangée. (Anglais.) Y. MENAGER.

Séparation de la lactoflavine (vitamine B_2) et du phosphate de lactoflavine; EMMERIE A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 290-292). — Description d'une méthode de séparation de la lactoflavine d'avec le phosphate de lactoflavine basée sur l'emploi de l'alcool benzylique et d'autres alcools aromatiques (phényléthanol, phénylpropanol et phényléthylméthyléthylcarbinol). La lactoflavine est rapidement extraite des solutions aqueuses renfermant les deux constituants par l'alcool aromatique tandis que seules de très petites quantités de phosphate de lactoflavine passent dans l'extrait. (Anglais.) M. MARQUIS.

L'absence de l-benzoylecgonine et la présence d'un ester qui est très probablement l'ester méthylique de la l-ecgonine dans les feuilles de coca de Java; DE JONG A. W. K. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 107-110). — L'extrait dans un mélange de C_6H_6 et de CH_3OH des feuilles de coca de Java ne renferme pas de *l*-benzoylecgonine. Dans l'extrait éthéré de ces mêmes feuilles, on a décelé la présence d'un ester de la *l*-ecgonine qui est probablement l'ester méthylique. (Anglais.) M. MARQUIS.

Extension de la réaction de Conrad-Limpach à la série de la p-phénanthroline; JACINI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 111-117). — Par ébullition de la *p*-phénylènediamine avec l'éther acétylacétique, il se forme l'ester phénylène-1.4-bis-β-aminocrotonique F. 131°. Par fusion de cet ester à 250-260°, il se forme la *diméthyl-2.6-dioxy-4.5-phénanthroline-1.8*, F. 332° (*picrate* F. 290°; *dérivé diméthoxylé*, F. 234°,5 (avec décomposition). La synthèse de ce composé a été réalisée à partir de la *p*-aminoacétanilide en passant par la méthyl-2-oxy-4-amino-6-quinoléine. M. MARQUIS.

Sur les éthers des sulfoxytriazines; CATTELAIN E. (*C. R.*, 1939, **208**, 1912-1914). — Les monoéthers des sulfoxytriazines sont des S-éthers puisque leur hydrolyse par ClH alcoolique donne la dioxytriazine correspondante et un mercaptan. Pour fixer le choix entre les deux formules possibles pour ces éthers, l'auteur a préparé quelques diéthers par alcoylation directe des monoéthers en milieu rigoureusement neutre. L'hydrolyse par ClH alcoolique de ces diéthers donnant un monoéther-2 et un mercaptan, on est conduit à leur attribuer la formule (II) et par suite aux monoéthers la formule (I). Les S-monoéthers sont des monoacides titrables à la phtaléine; leur hydrogénation s'effectue sans ouverture du cycle en donnant les éthers (III) et (IV) des dihydrosulfoxytriazines, qui ne sont plus acides, *Ethers de la benzylsulfoxytriazine* (R=$CH_2.C_6H_5$): (I, R_1=$CH_2.C_6H_5$) F. 167°; (II, R_1=R_2=$CH_2.C_6H_5$) F. 106°; (II, R_1=R_2=CH_3) F. 116°,5; (II, R_1=R_2=C_2H_5) liquide. *Ethers de la benzyldihydrosulfoxytriazine* (R=$CH_2.C_6H_5$): (III, R_1=$CH_2.C_6H_5$) F. 125°; (IV, R_1=R_2=$CH_2.C_6H_5$) liquide.

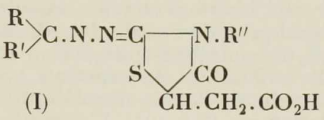


Y. MENAGER.

Préparation des cyanines-4'; HAMER F. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, 1008-1013). — Le rendement de la condensation cyanine-2.4' a été augmenté de 37 à 76-82 0/0 en changeant les proportions moléculaires classiques d'iodoéthylate de quinaldine, d'iodoéthylate de quinoléine, et d'alcali caustique, de 1 : 2 : 1,2, à 1 : 3 : 3. On peut employer CO_3K_2 pour cette condensation, mais le colorant formé avec l'iodoéthylate de lépidine et avec l'iodoéthylate d'iodo-2-quinoléine, est obtenu avec un rendement de 60 0/0 si l'on emploie l'alcali

caustique, et avec un rendement de 76 0/0 si l'on emploie CO_3K_2. La condensation des iodoalcoylates de méthyl-1-benzothiazol avec les iodoalcoylates de quinoléine donne seulement 7 à 13 0/0 de thiocyanine-4', et 30-37 0/0 avec les iodoalcoylates de cyano-4-quinoléine, ce qui tient en partie au remplacement de H par CN plus réactif. *Iodo-éthylate de cyano-4-quinoléine*, F. 200° (déc.) ; *cyano-2-quinoléine*, F. 95°, *iodométhylate*, déc. à 177° ; *chloro-4-quinoléine*, F. 25-26°, Eb_{22} : 145-150°. *iodométhylate*, déc. à 208°, *iodoéthylate*, F. 191° (déc.) ; *iodo-4.quinoléine*, *iodométhylate*, F. 259° (déc.), *iodoéthylate*, déc. vers 234°. *Iodures* de : *diéthyl-1.1'-cyanine-2.4'*, $C_{23}H_{23}N_2I$, *diéthyl-2.1'-thio-4'-cyanine*, $C_{21}H_{21}N_2IS$; *méthyl-1'-éthyl-2-thio-4'-cyanine*, $C_{20}H_{19}N_2IS$, F. 275° (déc.) ; *chloro-5-méthyl-1'-éthyl-2-thio-4'-cyanine*, F. 292° (déc.) ; *méthyl-1'-éthyl-2-séléna-4'-cyanine*, F. 285° (déc.) ; *diméthyl-2.1'-thio-2'-cyanine*. L'iodométhylate de cyano-4-quinoléine a été condensé avec l'éthyl-3-rhodanine, par CO_3K_2, en (*méthyl-1'-dihydro-1'.4'-quinolylidène*)-5 .4'-*éthyl-3-rhodanine* $C_{15}H_{14}ON_2S_2$, F. 269°, et avec le céto-2-dihydrothionaphtène en (*méthyl-1'-dihydro-1'.4'-quinolylidène*)-*1.4'-céto-2-dihydro-1.2-thionaphtène*, F. 207-208°. Lorsqu'on chauffe la chloro-4-quinoléine avec C_2H_5I, il ne se forme pas seulement l'iodoéthylate correspondant, mais aussi l'iodoéthylate d'iodo-4-quinoléine. P. CARRÉ.

La réaction entre les thiosemicarbazones et l'anhydride maléique; M'LEAN J. et WILSON F. J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1048-1050). — Les thiosemicarbazones et leurs dérivés δ-substitués se combinent avec l'anhydride maléique pour former des *acides dicéto-2.4-tétrahydrothiazol-alcoylidène-2-acétique-5* (I),



(I)

qui ont été préparés avec : R=R'=CH_3, R''=H (avec la thiosemicarbazone de l'acétone), F. 223° ; R=CH_3, R'=C_6H_5, R''=H (avec la thiosemicarbazone de l'acétophénone), F. 244° ; avec R=R'=$C_6H_9.CH_3$, R''=H (avec la thiosemicarbazone de la méthyl-3-cyclohexanone), F. 209° ; R=R''=H, R'=C_6H_5, F. 255° ; R=R'=CH_3, R''=C_6H_5, F. 175-180° ; R=CH_3, R'=R''=C_6H_5, F. 185° ; R=R'=C_6H_{10}, R''=C_6H_5, F. 218° (déc.) ; R=R'=$C_6H_9.CH_3$, R''=C_6H_5, F. 139° ; R=H, R'=R''=C_6H_5, F. 215° ; R=R''=CH_3, R'=C_6H_5, F. 135° ; R=H, R'=C_6H_5, R''=CH_3, F. 188°. L'hydrolyse de ces substances par ClH concentré donne le plus souvent des résines avec du dichlorhydrate d'hydrazine, cependant le dérivé avec R=R''=CH_3, R'=C_6H_5, donne de l'acétophénone et de l'*acide dicéto-2.4-méthyl-3-tétrahydrothiazol-acétique-5*, F. 170°. P. CARRÉ.

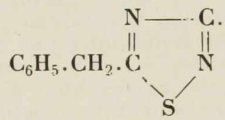
Sur les propriétés catalytiques oxydantes des phtalocyanines; PAQUOT C. (*C. R.*, 1939, **209**, 171-173). — L'auteur a étudié l'action catalytique oxydante des phtalocyanines de Fe, Ni et Co sur les carbures éthyléniques, en faisant barboter un courant d'oxygène dans le carbure contenant en suspension le catalyseur et maintenu à température constante. L'oxydation de l'α-pinène a donné principalement la *verbénone*, dans des conditions préférables à celles de ses préparations habituelles. L'oxydation du cyclohexène a donné également la cétone α-éthylénique, soit la Δ_1-*cyclohexénone-3*, avec un peu de Δ_1-*cyclohexénol-3* et de $\Delta_{1,3}$-*cyclohexadiène*. La phtalocyanine qui semble donner les meilleurs résultats est la phtalocyanine de Ni. Y. MENAGER.

Synthèse de dérivés de la phénoxthine et du thianthrène. II. Synthèse de dérivés phénoxthinesulfonés et thianthrènedisulfonés; TOMITA M. et IKEDA T. (*J. Pharm- Soc. Japan*, 1938, **58**, 231-232). — La phénoxthine sulfone et la thianthrènedisulfone chloracétylés en β sont obtenus en traitant par le chlorure de chloracétyle les sulfoxydes correspondants et en oxydant par O_2H_2, ces sulfones ne se combinent pas à la pipéridine. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Action du peroxyde d'hydrogène sur les combinaisons organiques sulfurées. XIV. Le mécanisme de la désulfuration de la thiopyrine; KITAMURA R. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1938, **58**, 238-242). — Etude de l'influence du solvant et de la qualité de l'alcali sur l'oxydation de la thiopyrine en antipyrine par O_2H_2. — **XV. Sur les combinaisons du type >C=C-S- ;** (*Ibid.*, p. 243-246). — La méthyl-4-oxo-2-thiazoline, la phényl-4-oxo-2-thiazoline et la benzalrhodanine sont oxydées par O_2H_2 alcalin ; la benzaldioxothiazolidine, et l'*o*-oxybenzylidènethiazolidine sont très lentement oxydées, il en est de même du thiouramile ; l'*o*-oxybenzylidènerhodanine, l'*o*-oxybenzylidène-4-thiohydantoïne, l'acide α.α'-disulfhydrylpyrone *b.b'*-dicarbonique sous forme d'ester méthylique et l'acide β-thiopseudourique sont également oxydés et désulfurés. — **XVI. Synthèse de nouvelles combinaisons : les acides thioperimidiques;** (*Ibid.*, p. 246-250). — La thiobenzamide oxydée par O_2H_2 en milieu neutre ne donne pas de SO_4 il se fait un composé organique sulfuré oxydé de formule $C_6H_5C.SONH_2$ F. 128-129°. Ce corps jaune pâle est très instable et à la lumière il se décompose en soufre et diphényl-3.5-thiodiazol-1.2.4. Par chauffage on obtient ces deux corps et du benzonitrile. Le corps se comporte comme un acide très faible, il ne se dissout pas dans CO_3HNa, est oxydé par O_2H_2 alcalin en donnant SO_4. Chauffé avec NH_2OH il se fait avec élimination de S l'acide benzhydroxamique, Par chauffage avec OH_2 on obtient C_6H_5CN et du diphénylthiodiazole. Il est donc vraisemblable que le corps étudié est l'acide thioperimidique $C_6H_5.C\leqslant^{NH}_{SOH}$. Dans des conditions semblables H_2O_2 neutre permet d'obtenir à partir des thiodérivés correspondants les acides benzyl-thioperimidique $C_6H_5CH_2\leqslant^{NH}_{SOH}$ F. 135-136°, benzoylaminoacétthioperimidique $C_6H_5CONHCH_2.C\leqslant^{NH}_{SOH}$ F. 137-138° et phénylphénylaminoacétthioperimidique

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CHC\leqslant^{ONH}_{SH}$$

F. 124-125°. L'acide benzylthioperimidique condensé avec $C_6H_5.C\leqslant^{NH}_{SH}$ donne le phényl-3-benzyl-5-thiodiazole-1.2.4 F. 76-76°,5, cf. formule

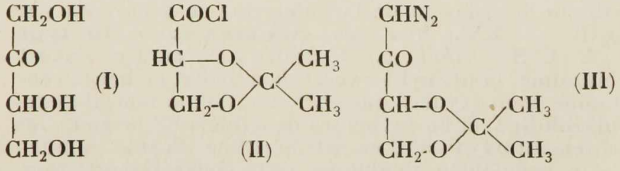


XVII. Microanalyse pondérale des combinaisons sulfurées organiques; KITAMURA R. et MASUDA F. (*Ibid.*, p. 251-254). — Application de l'oxydation H_2O_2 alcaline aux combinaisons sulfurées organiques tributaires de cette méthode, SO_4 formé est isolé sous forme de SO_4Ba pesé à l'aide d'une microbalance. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

GLUCIDES

Sur la nomenclature des monoses supérieurs; Votocek E. (*Chemické Listy* (3-4), 1939, **33,** 55-56).

Synthèse du d-érythrulose; Iwadare K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **13,** 131-134). — Synthèse du *d*-érythrulose (I) à partir de l'aldéhyde acétone-*d*-glycérique. Il est préparé par action du diazo-méthane sur le chlorure d'acide acétone-glycérique (II), puis hydrolyse par SO_4H_2 dilué de la diazo-cétone (III) formée. Le sucre est obtenu en sirop et a le pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{15} = -11° \pm 3°$. Il est caractérisé à l'état de phénylhydrazone, F. 168°.



(Anglais.) K. YAMASAKI.

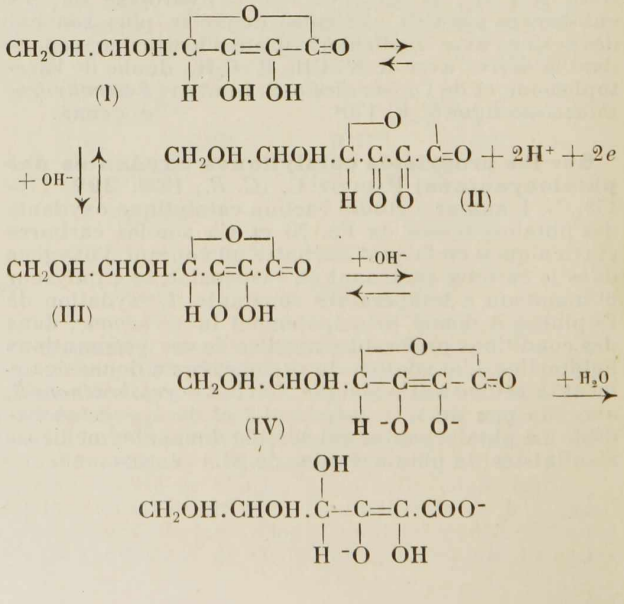
Synthèse de l'acide xylo-méthylénique racémique; Wiehterle O. (*Chemické Listy* (3-4), 1939, **33,** 53-55).

A propos des sucres réducteurs. V; Bednarczyk W. et Marchlewski L. (*Biochem. Z.*, 1939, **300**, 42-45). — Le spectre d'absorption U. V. de sorbose montre un maximum sur 2800 Å (log E = — 0,9) et un minimum sur 2425 Å (log E = — 1,14). Les préparations commerciales de sorbose contiennent une impureté dont l'absorption est plus forte. Le glucoson préparé à partir de glucose a un maximum d'absorption sur 2975 Å (log E = 1,52) et un minimum sur 2510 Å (log E = 1,04). P. REISS.

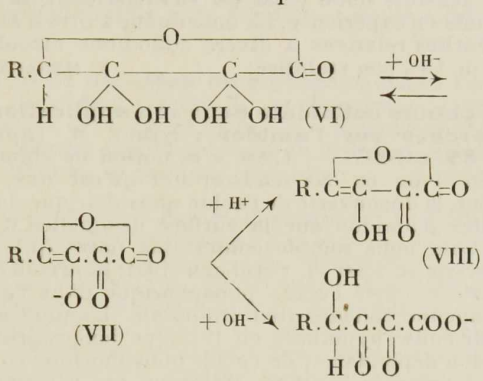
Sur la mutarotation du xylose; Murgier M. et Darmois E. (*C. R.*, 1939, **209,** 42-43). — La mutarotation du xylose a été étudiée à 20° et pour la raie verte du Hg, dans l'eau pure et dans diverses solutions-tampons sans action chimique. Le phénomène suit une loi logarithmique. L'action spécifique des anions utilisés est plus marquée encore que pour le glucose; elle décroît dans le sens anion phosphorique → anion phtalique → anion acétique, et dans le sens acide benzène-sulfonique → acide perchlorique → acide chlorhydrique. Y. MENAGER.

Sur la présence de l'adonite; Wessely F. et Wang Shiuh (*Monatsh.*, 1938, **72,** 168). — Ce sucre a été isolé d'une drogue chinoise dite « Chei-Hou » (racine de Bupleuvrum falcatum). H. WAHL.

Propriétés physico-chimiques de l'acide ascorbique; Ghosh J. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15,** 1-14). — La constitution généralement admise pour l'acide ascorbique est représentée par la formule (I). Les groupes OH rattachés aux C doublement liés possèdent la propriété remarquable d'être facilement oxydables et progressivement dissociables en ions H. D'après les recherches de l'auteur, l'acide ascorbique synthétique est susceptible d'une auto-oxydation qui peut atteindre 70 à 90 0/0 en 1 heure pour un p_H compris entre 5,8 et 7,2 et qui n'est pas imputable uniquement à une action catalytique des traces de Cu qu'il pourrait contenir; le résultat contraire obtenu par d'autres chercheurs quant à la stabilité de l'acide en solution aqueuse doit tenir au fait que le produit naturel qu'ils employaient peut contenir une substance protectrice comme la glutathione. L'auteur a été ainsi amené à étudier le pouvoir inhibiteur de produits sulfurés (glutathione réduite, glutathione oxydée, cystéine, cystine, SH_2) sur l'auto-oxydation de l'acide ascorbique synthétique; les résultats sont réunis en tableau et sont analogues à ceux que fournit l'acide thiolactique. L'addition de Cl_2Hg à ces systèmes est intéressante, car elle suspend l'action protectrice des composés sulfurés en les transformant en combinaisons insolubles. Une autre série de recherches étudie l'action combinée de la cystine, inhibiteur, et du cuivre, accélérateur, sur l'auto-oxydation. L'importance de l'acide ascorbique dans le règne végétal a conduit également à étudier l'action protectrice de la chlorophylle : cette action est complète pour des concentrations de l'ordre de celles qui se rencontrent dans la nature. Si l'acide ascorbique fonctionne comme un porteur d'oxygène vis-à-vis de la cellule, il doit être capable de l'oxydation-réduction réversible (I) ⇄ (II). Le potentiel thermodynamique de ce système a été déterminé : on a trouvé que E_0 a une valeur de —0,384 à 30° et que l'équation thermodynamique est valable entre p_H 2,5 et p_H 7,5. La conductivité moléculaire de l'acide ascorbique pur a été également déterminée à différentes dilutions et la première constante de dissociation a été trouvée égale à $6{,}3.10^{-5}$. L'addition du premier équivalent d'alcali n'ouvre pas la chaîne lactonique mais augmente la rotation moléculaire de 91° (R.M. de (I) +24°, R. M. de (III) +115°); l'addition du second équivalent fournit un produit (IV) très instable (R. M. + 200°) qui se tautomérise avec ouverture de la chaîne lactonique en donnant (V) (R. M. +130°); les titrages potentiométriques donnent une valeur de $2{,}5.10^{-3}$ à 27° pour la constante d'équilibre entre la lactone et le composé à chaîne ouverte. L'auteur discute ensuite les propriétés physico-chimiques de l'acide déhydroascorbique, dont il a préparé des solutions par action de H_2O_2 en présence de Pt colloïdal. Sa réaction acide est presque identique à celle de l'acide ascorbique et sa constante de dissociation est $12{,}6.10^{-5}$. L'absence de bande d'absorption sélective dans l'ultraviolet conduit à donner à l'acide déhydroascorbique récemment préparé la formule (VI) (R. M. + 56°). L'addition d'un équivalent d'alcali produit l'anion (VII) (R. M. —26°); l'addition d'un équivalent d'acide minéral à cette solution conduit à la forme (VIII) (R. M. — 10°), qui doit exister en équilibre avec la forme (VI) dans les solutions anciennes d'acide déhydroascorbique; enfin l'addition d'alcali en excès conduit à l'ouverture de la chaîne lactonique



avec formation de l'anion (IX), cet anion ne redonnant l'acide ascorbique que sous l'action de HI concentré. Comme l'acide *d*-ascorbique possède des propriétés biochimiques différentes de celles de son isomère optique la vitamine C, on a enfin étudié à fond l'anisotropie de la molécule par des mesures d'absorption dans l'ultraviolet et de dichroïsme circulaire. Il apparaît clairement d'après ces résultats que plusieurs atomes d'H de la molécule sont extrêmement labiles et responsables par suite de la facile déshydrogénation et de l'ionisation progressive de la molécule ; mais ces transformations sont de caractère protéique et présentent ainsi une extrême complexité.



(Anglais.) Y. MENAGER.

Action réductrice de l'acide ascorbique sur le chlorure mercurique ; Indovina R. et Manfroi F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 117-122). — L'étude de l'action de l'acide ascorbique sur Cl_2Hg montre que la réaction $2\,Cl_2Hg + C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + Cl_2Hg_2 + 2\,ClH$ est quantitative. La vitesse de la réaction a été déterminée. Les résultats obtenus montrent que cette réaction est du 3e ordre. M. MARQUIS.

Sur l'acide charonine-sulfurique (note préliminaire) ; Soda T. et Egami F. (*J. Chem. Soc. Japan*, 1938, **59**, 1417). — En continuant la recherche sur l'ester sulfurique complexe du mucus de *Charonia lampas*, on a réussi à isoler son sel de soude à l'état pur. Le résultat d'analyse correspond à la formule $[C_{12}H_{13}O_{11}(SO_3)_5Na_5]^n$. Il contient une molécule d'hexose (probablement le glucose), une molécule d'acide uronique et 5 molécules d'acide sulfurique. Le groupement carboxyl de l'acide uronique est libre. Il n'a pas de pouvoir réducteur $[\alpha]_D^{18} = -24°,3$. Par l'action de la préparation enzymatique de *Charonia lampas*, il libère l'acide sulfurique et les substances réductrices, dont une partie dextrogyre est fermentescible par la levure ordinaire. La libération du groupement sulfurique est due non pas à la glucosulfatase, mais à la chondrosulfatase. On a nommé cet ester sulfurique complexe l'acide charonine-sulfurique. F. EGAMI.

Action des organomagnésiens mixtes sur les osazones ; Grammaticakis P. (*C. R.*, 1939, **208**, 1998-2000). — Les osazones réagissent sur les organomagnésiens mixtes comme le font les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones. Dans le cas des aldosazones comme dans celui de la phénylhydrazone de l'aldéhyde cinnamique, la présence d'une double liaison, C=N ou C=C, conjuguée avec celle du groupe C=N de l'aldophénylhydrazone, active en général la fixation du groupe magnésien sur ce groupe. Ont été préparées : *ω-phényl-ω-phénylhydrazine-acétophénone-phénylhydrazone* $C_6H_5.(C_6H_5.NH.N:)C.HC(NH.NH.C_6H_5).C_6H_5$ (phénylglyoxal-phénylosazone + $C_6H_5.MgBr$), F. 124° ; *ω-éthyl-ω-phénylhydrazine-acétophénone-phénylhydrazone* $C_6H_5.(C_6H_5.NH.N:)C.HC(NH.NH.C_6H_5).C_2H_5$ (phénylglyoxal-phénylosazone + C_2H_5MgBr), F. 123° ; les deux produits précédents sont encore obtenus dans la réaction de la glyoxal-phénylosazone sur $C_6H_5.MgBr$, qui donne en outre la phénylhydrazone du benzaldéhyde $C_6H_5.(C_6H_5.NH.N:)C.C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_5$, dont la formation est expliquée. Y. MENAGER.

Hydrolyse chimique et biochimique du diosephosphate. Applications analytiques ; Fleury P. et Courtois J. (*C. R.*, 1939, **209**, 219-221). — L'oxydation à froid de 1 molécule d'α-glycérophosphate par 1 molécule de IO_4H donne 1 molécule de formol et 1 molécule d'un ester orthophosphorique de l'aldéhyde glycolique ou diosephosphate $PO_3H_2OCH_2$-CHO. C'est un corps très fragile qui n'a pu être isolé à l'état de pureté absolue. Son oxydation donne l'acide phosphoglycolique. Son hydrolyse donne l'acide phosphorique et l'aldéhyde glycolique ; elle s'effectue par la phosphatase d'amande douce (p_H optimum 5,5), par les acides forts, et incomplètement par la soude. L'hydrolyse acide, infiniment plus rapide que celles des glycérophosphates, a permis de doser par voie humide le phosphore de ces derniers. Y. MENAGER.

Données récentes sur la chimie des hydrates de carbone ; Micheel F. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 6-17). — Revue sur la préparation des monosaccharides, produits de réduction et d'oxydation ; configuration, dérivés, indications sur les celluloses, glycogène, pectine, etc. A. MORETTE.

Les changements se produisant dans le diagramme de rayons X du polyfructosane, l'irisine, au cours de la dessiccation ; Katz J. R. et Fuller C. S. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 493-496). — Le diagramme de rayons X de l'irisine présente comme celui de l'insuline des variations très nettes d'intensité lorsque cette substance est desséchée. Ceci montre qu'il y a prédominance d'une absorption intermicellaire de H_2O. (Anglais.) M. MARQUIS.

Nitration de matériaux cellulosiques impurs ; Centola G. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**, 468-474). — Etude de l'influence exercée par les substances étrangères sur le titre azotométriques et sur la solubilité des nitrocelluloses préparées à partir de divers types de fibres (« Linters » de coton, canapa, kapok). Outre la nature et la quantité des impuretés présentes dans les substances soumises à la nitration, il est très intéressant de connaître, avec une certaine approximation, comment ces impuretés sont distribuées entre les molécules de cellulose et liées avec celles-ci. M. MARQUIS.

Propriétés mécaniques et perméabilité des pellicules d'acétylcellulose ; Centola G. (*Ann. Chim. App.*, 1938, **28**. 463-467). — Etude des propriétés des pellicules obtenues en évaporant des solutions d'acétylcellulose dans des mélanges d'acétone et d'alcool méthylique et d'acétone et d'alcool éthylique. Les propriétés des solutions et celles des pellicules varient assez nettement avec les variations des pourcentages d'alcool contenus dans les solvants, mais il n'y a aucune relation de proportionnalité entre ces variations. L'influence des additions d'alcool sur les propriétés des pellicules ne doit pas être attribuée à des modifications de l'état de la substance en solution. Elle est due à des phénomènes d'arrangement moléculaire qui se vérifient pendant l'évaporation des mélanges et qui provoquent la formation de fentes minuscules dans la masse de la substance sèche. M. MARQUIS.

La chloruration par le chlore gazeux dans l'industrie de la cellulose ; Pomilio U. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 657-662). — Partie industrielle. Ce

procédé, qui présente divers avantages, consiste essentiellement en (*a*) une prédigestion à température modérée et en présence d'une solution alcaline faible ; (*b*) une exposition de la masse spongieuse à Cl_2 gazeux et humide ; (*c*) un traitement de la masse chlorée lavée à l'eau par une solution alcaline faible et (*d*) un blanchiment très doux par ClONa. L. SAUVE.

Les propriétés hydrophiles de la cellulose et de ses dérivés VII. Procédé pour ramollir les feuilles de cellulose par des solutions de savons aluminiques ; KANAMARU K., SHIRATORI A. et NAKAMURA T. (*Koll. Z.*, 1938, **84**, 323-334). — Il s'agit de cellophane qui, après avoir été traitée par des composés de poids moléculaires élevés tels que l'alcool cétylique, l'huile de ricin ou la paraffine, est plongée dans des solutions de stéarate, oléate et naphténate de Al afin d'obtenir des feuilles souples et imperméables à l'eau.
G. MALFITANO.

Hétérogénéité de différentes sortes de cellulose ; LACHS H., KRONMAN J. et WAJS J. (*Koll. Z.*, 1938, **84**, 199-205). — L'alcalicellulose provenant du bois ou du coton subit durant le mûrissement une dégradation plus ou moins intense suivant l'attaque à laquelle a été soumise la matière première, dégradation constatée par l'abaissement de la viscosité qui peut aller jusqu'à 50 0/0 de la grandeur initiale. L'hétérogénéité de ces produits qui se retrouve dans la soie artificielle dépend du traitement et de la nature de la matière première
M. CATOIRE.

Solutions de cellulose et des sels neutres ; ERBRING H. et GEINITZ H. (*Koll. Z.*, 1938, **84**, 25-42). — L'on sait que les solutions de sels de $(CNS)_2Ca$, $(CNS)_3Al$, Cl_3Al, Cl_2Zn-CNSN et $[HgI_4]K_2$ dissolvent la cellulose du papier-filtre et font gonfler la cellulose naturelle. C'est l'action dissolvante de $(CNS)_2Ca$ qui a été spécialement étudiée dans ce mémoire. A la concentration de 52 0/0 en sel, 1 g. de cette solution dissout rapidement 0,1 g. de cellulose et plus lentement 0,2 g. ; la viscosité à 40° augmente considérablement avec la teneur en cellulose, au delà de 60° la viscosité est constante à des concentrations croissantes en cellulose. Le vieillissement comporte l'augmentation spontanée de la viscosité. Etant chauffées les solutions deviennent jaunes et la cellulose se dégrade. Par addition d'eau et plus encore par addition d'alcool ou d'acétone, la cellulose est précipitée. M. CATOIRE.

Propriétés hydrophiles de la cellulose et de ses dérivés. VI. Propriétés hydrophiles de la cellulose hydratée contenant des sels aluminiques d'acides gras supérieurs (sur la cellophane résistant à l'humidité) ; KANAMARU K., SHIRATORI A. et NAKAMURA T. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 50-63). — Les auteurs ont préparés une cellophane résistant à l'humidité en lui incorporant des savons aluminiques. Le degré hygroscopique de cette matière diminue avec la teneur en savon aluminique et le potentiel électrocinétique indique les variations des propriétés hygroscopiques. G. MALFITANO.

Sur le fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation de tunicines et d'une cellulose biosynthétique ; VIEL G. (*C. R.*, 1939, **208**, 1689-1690). — Le fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation de 3 tunicines montre que celles-ci dégagent à 300-400° une plus forte proportion de composés peu volatils que les autres celluloses, mais moins de gaz malgré une carbonisation secondaire des produits ; la quantité de charbon résiduel est également beaucoup plus faible ; le dégagement gazeux présente un maximum à 400°. Par contre, le graphique de pyrogénation d'une cellulose biosynthétique d'*Acetobacter xylium*, la rapproche entièrement des celluloses ordinaires. Il faut donc conclure que les tunicines, semblables aux celluloses par leur constitution élémentaire, en diffèrent très nettement par leur constitution globale. Y. MENAGER.

Action de l'ammoniac sur les collodions ; GRÉVY J. (*C. R.*, 1939, **209**, 304-306). — Les collodions subissent, sous l'influence de petites quantités d'ammoniac ou de bases organiques, des variations importantes de viscosité. Une étude cinétique poussée de ce phénomène a montré que la chute finale de viscosité est précédée d'une augmentation, considérable ou à peine sensible selon l'état de vieillissement du collodion mis en expérience. La note donne à titre d'exemple les courbes relatives à divers collodions alcool-éther 35/65 de CP_2 non stabilisé. Y. MENAGER.

La chimie colloïdale dans son application aux rscherches sur l'amidon ; SAMEE M. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 234-247). — C'est à la notion de chimie colloïdale et en ce cas d'adsorption qu'est due, selon l'auteur, la découverte de l'acide phosphorique dans les micelles d'amidon sur la surface desquelles il serait fixé. Cela nous semble contestable parce qu'à notre connaissance c'est A. Fernbach (1904) le premier qui a constaté et dosé l'acide phosphorique dans l'amidon sans aucune considération colloïdale. L'auteur affirme d'avoir émis l'hypothèse en 1913 que les propriétés de l'amidon dépendaient de l'acide phosphorique combiné avec le glucide (c'est G. Malfitano qui a proposé en 1906 de considérer l'amidon comme constitué de complexes de phosphates avec la matière amylacée dont les propriétés dépendent de la quantité et qualité des cations), et Samee considère comme une preuve de son assertion la constatation par Posternak de la présence de l'ester hexose-phosphorique dans l'amidon dégradé par action diastasique. Dans l'amidon de froment, P, selon l'auteur, serait relié avec un composé azoté et à ce propos il juge que l'hypothèse de Malfitano n'a pas été confirmée expérimentalement. Nous rappelons que en 1925 et 1928 Malfitano et Catoire ont proposé d'admettre que les complexes amylosophosphoriques se forment par polymérisation d'un grand nombre de molécules d'hexose avec les molécules d'acide hexose-phosphorique et les expériences dont il est question dans le mémoire de Samee ne semblent aucunement en contradiction avec ces hypothèses. D'ailleurs selon Samee, il n'y aurait d'autre preuve de l'existence d'un composé de l'acide phosphorique avec la matière azotée que la présence décelée par Posternak, de l'acide glycérophosphorique dans les produits de dégradation de l'amidon du froment. Enfin, l'auteur émet l'opinion que la chimie colloïdale a posé la question des propriétés des composés dits amyloamyloses et amylodextrines qui ne peut être envisagée qu'en admettant des changements dans la situation des groupements OH et C-O-C ce qui nous semble plutôt du domaine de la chimie moléculaire. M. CATOIRE.

Constitution de l'amidon de froment et de l'amidon de marron d'Inde ; HIRST E. L. et YOUNG G. T. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 951-955). — La molécule de l'amidon est considérée comme formée par la répétition d'unités composées elles-mêmes de résidus α-glucopyranose liées en positions 1 et 4. La longueur de la chaîne de cette unité répétée peut être déterminée par le dosage de la proportion de tétraméthylglucose obtenu dans l'hydrolyse de l'amidon méthylé. La longueur de la chaîne unité des amidons de froment et de marron d'Inde est comparable à celle des amidons de pommes de terre et de maïs, et comprend 24 à 30 résidus glucose. P. CARRÉ.

Sur la constitution et les propriétés des ami-

dons solubles; Dumazert C. et Santoni G. (*C. R.*, 1939, **209**, 127-129). — En traitant par HONa à froid des amidons naturels d'origines différentes (blé, arrow-root, maïs, pomme de terre, riz), on a obtenu un produit de propriétés et de constitution constantes : $[\alpha]_D = +189°$; donnant par acétylation un ester soluble dans $CHCl_3$, triacétylé par unité $C_6H_{10}O_5$; réduisant l'iode en milieu alcalin. La microméthode iodométrique de dosage des aldoses ayant été appliquée a permis d'établir que cet amidon soluble est un composé chimique défini, polyholoside de P. M. 3258, constitué par l'association de 20 molécules de glucose, unies par des liaisons glucosidiques et formant une chaîne ouverte ayant à l'une de ses extrémités une fonction pseudo-aldéhydique libre. Y. MENAGER.

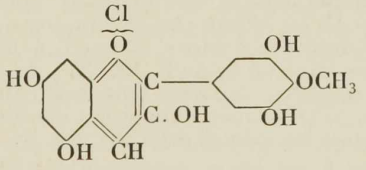
Essai de diffusion du glycogène dans l'ammoniac liquide; Schmid L. et Polaczek-Witted A. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 327-329). — Le glycogène ne diffuse pas à travers une membrane de cellulose, ni en solution aqueuse, ni dans NH_3 liquide. H. WAHL.

Les synthèses des N-glucosides. I. Toluidine- et xylidine-N-glucosides; Hanaoka K. (*J. Biochem. Japan*, 1938, **28**, 109-118). — En chauffant de la toluidine ou de la xylidine (7 g.) dans l'alcool absolu (80 g.) avec du glucose 10 g.), on a obtenu les produits suivants, dont l'hydrolyse acide est étudiée. L'hydrolyse se fait d'autant plus facilement que s'approchent le groupement amino et le groupement méthyl d'aglucone.

Aglucone	P. F.	$[\alpha]_D^{20}$ (alcool méthylique)	$[\alpha]_D^{20}$ (alcool éthylique)
o-Toluidine.....	101°	- 99° → - 51°	- 103° → - 52°
m-Toluidine.....	107°	- 102,9° → - 50,3°	- 102° → - 32°
p-Toluidine.....	115°	- 106° → - 50°	- 87° → - 35°
vic-*o*-Xylidine....	154°-155°	- 104° → - 46°	- 88° → - 30°
p-Xylidine.....	95°-97°	- 102,5° → - 45°	- 103,5° → - 25°
asym. *o*-Xylidine..	110°-111°	- 92,5° → - 41,5°	- 79° → - 29,5°
sym. -*m*-Xylidine.	145°	- 102,5° → - 44°	- 96° → - 30°
asym. -*m*-Xylidine.	105°-108°	- 401° → - 45°	- 95° → - 25°

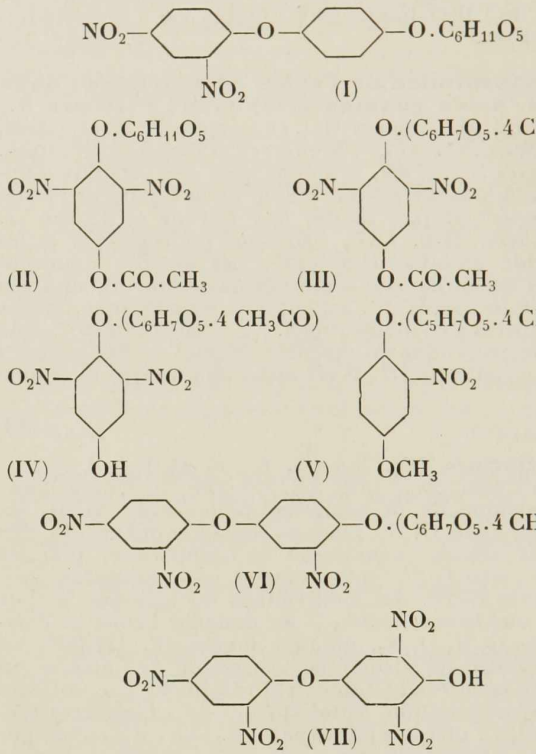
F. EGAMI.

Sur l'anthocyanine, pigment de l'écorce de la canne à sucre (Mauritius pourpre); Dasa Rao C. J., Walawalkar D. G. et Srikantan B. S. (*J. Indian Chem Soc.*, 1938, **15**, 27-30). — Le pigment qui passe et persiste dans le sucre, a été extrait de l'écorce de la canne à sucre par l'acide acétique cristallisable, précipité et recristallisé dans le mélange $ClH + CH_4O$. Il se présente en cristaux microscopiques rouges de formule $C_{28}H_{33}O_{17}Cl.4H_2O$. L'hydrolyse par ClH à 20 0/0 montre qu'il s'agit d'un diglucoside et les autres réactions sont celles d'un diglucoside de la monométhyldelphinidine, probablement l'ampelopsidine, avec 4 molécules d'eau, répondant à la formule (I). La bande d'absorption est située à 4400-4800 Å. Les auteurs donnent à cette anthocyanidine le nom de *mauritidine*.



(Anglais.) Y. MENAGER.

Obtention de l'hydroquinone-β-glucoside à partir d'arbutine brute et produits de sa réaction avec l'acide diacétylorthonitrique; Reichert B. et Turkewitsch W. (*Arch. d. Pharm.*, 1938, **276**, 397-408). — Lorsqu'on traite une solution faiblement alcaline d'arbutine brute dans $H_2O + CH_3OH$ par une solution de dinitro-2,4-chlorobenzène dans CH_3OH, il cristallise au bout d'un court instant le dinitro-2,4-phényléther de l'hydroquinone-β-glucoside (I), aiguilles, F. 189°, dérivé tétracétylé F. 148-149°. L'éther, saponifié

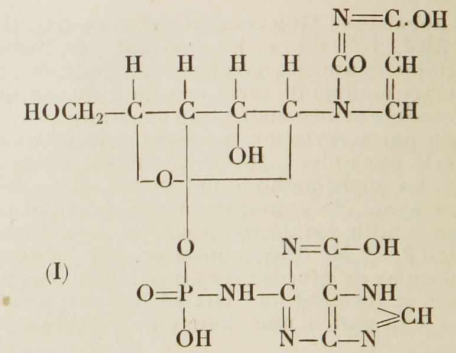


par HONa à chaud, fournit, à côté du dinitro-2,4-phénol, de l'arbutine pure, F. 199°,5-200°, sans trace de méthylarbutine. L'arbutine donne avec l'acide diacétylorthonitrique à froid (glace) la dinitro-2,6-acétyl-4-arbutine (II), aiguilles jaunes, F. 152°, que l'hydrolyse au moyen de SO_4H_2 dilué transforme en dinitro-2,6-hydroquinone, F. 137°; celle-ci donne, par action du diazométhane, l'éther diméthylique F. 112°. L'action de l'anhydride acétique en présence de SO_4H_2 conc. sur le glucoside (II) conduit au dérivé pentacétylé (III), tables jaunes F. 145°. L'anhydride acétique dissous dans la pyridine conduit au dérivé tétraacétylé (IV), aiguilles jaunâtres F. 148-149°, que le diazométhane transforme en éther méthylique F. 101°. La méthylarbutine tétracétylée, traitée par l'acide diacétylorthonitrique, donne le dérivé mononitré (V), aiguilles F. 162-163°. Le même acide diacétylorthonitrique, réagissant sur l'éther (I), donne, à froid (glace), le dérivé mononitré (VI), cristaux étoilés F. 173°, et, à chaud, le dérivé dinitré (VII), cristaux jaunes F. 195-196°. M. KERNY.

Synthèse de l'isoprimverose (6.α.d-xylosido-d-glucose), de l'isomère α du primverose et de leurs dérivés; Zewylen Y. et Bognar K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1160-1167). — La condensation de l'acétobromoxylose avec le chloro-1-triacétylglucose en présence d'acétate mercurique fournit l'*α-acétochloroprimverose*, F. 201-203°, $\alpha_D^{20} = +72°,3$ dans $CHCl_3$ et de l'*α-acétochloroisoprimverose*, F. 158-160°, $\alpha_{D0}^{2} = +180°,6$, en proportions égales. Ces composés, traités par l'anhydride acétique + acétate d'Ag, donnent un mélange d'α- et β-*heptacétylisoprimveroses*, α, F. 107-110°, et β, F. 216°, lequel chauffé dans CH_4O bouillant + acétate d'Ag, donne le *β-méthyl-1-hexacétylisoprimveroside* F. 123-124°. La saponification du dérivé heptacétylé par une petite quantité de C_2H_5ONa donne l'*α-isoprimverose*, F. 200,5-201°,5. Le même dérivé heptacétylé est trans-

formé par Br_4Ti en α-acétobromoisoprimverose, F. 155°,5-157°,5 ; *α-acétobromoprimverose*, F. 176-178° ; *β-méthyl-1-hexacétylprimveroside*, F. 219-220°, obtenu par action de CH_4O bouillant + CO_3Ag_2 sur l'acétochloroprimverose. P. CARRÉ.

La constitution de l'acide ribonucléique de la levure, acide guanine-uridylique ; Falconer R., Gulland J. M., Hobday G. I. et Jackson E. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 907-915). — Bredereck et Richter (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1129) ont isolé des produits d'hydrolyse de l'acide ribonucléique de la levure de l'acide guanine-uridylique, tandis que Levene et Tipson (*J. biol. Chem.*, 1939, **127**, 105) n'ont pu réussir à isoler cet acide guanine-uridylique. Les auteurs montrent que les échantillons d'acide ribonucléique de certaines firmes fournissent de l'acide guanine-uridylique, tandis que d'autres n'en donnent pas. La constitution de l'acide guanine-uridylique est discutée, la plus probable paraît être la constitution (I). Il est aussi montré que le groupe



(I)

des acides ribonucléiques qui résiste à la scission par les enzymes n'est pas celui qui unit les constituants de l'acide guanine-uridylique. P. CARRÉ.

DIVERS

Rottlérine. II ; Narang K. S. et Ray J. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 393-398). — L'éther pentaméthylique de la rottlérine donne, avec NO_2H, un *nitrosite* $C_{36}H_{40}O_{11}N_2$, plaques jaunes (toluène), F. 208° que les alcalis isomérisent en *isonitrosite*, plaques jaunes (alcool), F. 153° donnant une coloration violette avec Cl_3Fe. La méthylation du nitrosite se fait — via une isomérisation — en donnant l'*éther de l'isonitrosite* $C_{37}H_{42}O_{11}N_2$, plaques jaunes, F. 192-193°. Le dihydronitrosite s'isomérise par action des alcalis en *dihydro-isonitrosite* (obtenu directement par ailleurs par hydrogénation catalytique de l'isonitrosite) : $C_{36}H_{42}O_4N_2$, plaques jaune pâle : F. 139° ; il s'oxyde par MnO_4K acétonique en $C_{26}H_{29}O_8N$, aiguilles jaunes (alcool), F. 124°. L'interprétation de la formation de ces produits montre l'insuffisance de la formule de la rottlérine de Robertson. M. GRANDPERRIN.

Recherches sur les lichens, sur l'acide usninique ; Asahina Y. et Yanagita M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1140-1146). — L'acide *d.l-diacétylusninique*, F. 205-207°, chauffé avec l'alcool bouillant, donne un *éthoxylate* $C_{24}H_{26}O_{10}$, F. 86-89°, qui, traité par SO_4H_2 concentré, donne de l'*usnolate d'éthyle*, F. 177°, et, par l'acide acétique à 60 0/0, du *diacétylacétusnétinate d'éthyle* $C_{22}H_{24}O_9$, F. 125°, transformé par SO_4H_2 concentré à froid en acétusnétinate d'éthyle, F. 150°. L'hydrolyse de l'acide diacétylusninique par HONa à 10 0/0 donne l'*acide d.l-monoacétylusninique*, F. 191°. Le diacétylusnétol F. 157° est hydrolysé par l'acide acétique à 60 0/0 bouillant en *monoacétylusnétol*, F. 173°. *Acide diacétyl-dihydrousninique*, F. 150°. L'acétusnétinate d'éthyle a été condensé avec la résorcine et avec le β-naphtol respectivement en $C_{22}H_{18}O_7 + C_2H_6O$, F. 295° (déc.), et $C_{26}H_{20}O_6$, F. 272°. L'acide *d*-usninique a été transformé en *amide*, F. 199°, *méthylamide*, F. 209-209°,5 *anilide* F. 170° ; cette dernière, traitée par SO_4H_2 concentré à froid donne l'*acide anilino-usnolique*, F. 223-225°, hydrogéné sur Pd en *acide dihydro-anilino-usnolique*, F. 207° ; *amide-d-dihydrousninique*, F. 202°. P. CARRÉ.

Propriétés adsorbantes dos résines synthétiques. II. Adsorption de sels de potassium de différents anions ; Bhatnagar S. S., Kapur A. N. et Bhatnagar M. S. (*J. Indian. Chem. Soc.*, 1939, **16**, 249-257). — Détermination de l'adsorption de différents sels de K par une amino-résine (*m*-phénylènediamine + HCOH) ; pour des anions similaires l'adsorption décroît avec l'augmentation du poids moléculaire ; l'adsorption est la même pour des acides gras mono- et dicarboxylés de séries homologues. M. GRANDPERRIN.

Propriétés adsorbantes des résines synthétiques. III ; Bhatnagar S. S., Kapur A. N. et Bhatnagar M. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 261-268). — Etude de l'adsorption d'une série homologue d'acides aliphatiques mono- et dibasiques par des résines phénoliques et par une amino-résine. L'adsorption, dans une série homologue, par des résines phénoliques condensées par des acides, augmente avec le poids moléculaire, tandis que l'adsorption par des résines phénoliques condensées par les alcalis et l'adsorption par des amino-résines, décroît avec le poids moléculaire. De la détermination de l'adsorption par une amino-résine, de divers acides acétiques substitués, il résulte qu'un groupement acide augmente l'adsorption, un groupement basique la diminue ; l'effet d'un groupement aminé est beaucoup plus grand que celui d'un groupement hydroxylé. M. GRANDPERRIN.

Note sur la basicité et le poids moléculaire de la gomme laque ; Palit S. R. et Bhattacharya (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 258-260). — Détermination de la basicité et du poids moléculaire des 2 principaux constituants acides de la résine ; un sel de potassium acide de la résine « pure lac » a été isolé, son poids moléculaire est de 1900. M. GRANDPERRIN.

Sur l'ambre. V ; Schmid L. et Hasse W. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 290-302). — On étudie les fractions I et IX (*Liebigs Ann.*, 1933, **503**, 269) solubles dans l'alcool. La fraction I après purification chromatographique et traitement par l'alcali donne un acide résinique $C_{25}H_{40}O_4$, F. 136-139°. Ester méthylique, F. 125-127°, dérivé acétylé, F. 96-98° et un dialcool $C_{25}H_{36}O_2$, F. 111-116°, diacétylé, F. 55-56°. Cet alcool par Se donne du triméthyl-1.2.5-naphtalène et du diméthyl-1.7-phénanthrène. La fraction IX se sépare par chromatographie en une zone A à fluorescence bleue et une B, jaune. A donne comme plus haut un acide F. 130-135°, de composition voisine de celle du précédent. Ester méthylique, F. 120°, acétylé, F. 98°. L'alcool obtenu est identique au premier. B donne les mêmes produits que A. H. WAHL.

Sur les acides contenus dans l'ambre ; Schmid L. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 311-321). — Il s'agit de la fraction VIII (cf. plus haut) des acides extraits par CO_3Na_2 de la portion alcool. Après purification par précipitation et par chromatographie, on obtient un produit, F. 125-128° de poids moléculaire 582, contenant 1-OH acétylable. L'éther méthylique ne donne plus l'acide initial par saponification, mais un acide F. 118-125°. La même transformation a lieu en chauffant l'acide suc-

cino-abiétinolique avec HOK à 10 0/0 au bain-marie. Au contact de l'air, il y a une transformation rendant le produit insoluble dans l'éther. Enfin la déshydrogénation par Se donne du triméthyl-1.2.5-naphtalène, du pimenthrène et de l'acide succinique. H. WAHL.

Sur l'isolement des acides de la résine d'elemi; MLADENOVIC M. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 350-353). — Bauer et Moll. (*Ber. dtsch. pharmaz. Ges.*, 1936, p. 274-473) ont indiqué que les acides des résines précipitent facilement en traitant les solutions dans l'éther anhydre par NH_3 gazeux. Avec la résine d'élemi ou même avec l'acide α-élémolique, il ne se forme ainsi aucun précipité. Il faut au contraire opérer avec de l'éther saturé d'eau. Dans ces conditions, on isole les acides à l'état pur, mais il en reste toujours une partie non précipitée. H. WAHL.

Note sur la modification de la gomme-laque par les acides et les polyalcools; GIDVANI S. S. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 10). — L'éthérification de la gomme-laque par l'éthylène-glycol donne une substance (I) de P. M. 2446, possédant 9 groupes -OH et un groupe $-CO_2H$, soluble dans C_2H_5OH, C_4H_9OH et son acétate, les cétones mais insoluble dans les huiles siccatives et les hydrocarbures du pétrole. La résine obtenue par chauffage de cette substance, se comporte comme le caoutchouc, elle est insoluble dans les solvants ci-dessus cités. Les pellicules fournies par (I) sont adhésives et flexibles mais elles restent collantes et absorbent H_2O, probablement par suite du caractère hydrophile des groupes OH. L'estérification permet de diminuer cette absorption. Si des acides saturés sont utilisés, on obtiendra une substance qui restera collante car elle ne tendra pas à se polymériser. Au contraire, les acides non saturés (crotonique et cinnamique) donneront des corps solubles dans les solvants ordinaires et dont les pellicules sèchent à l'air en présence de catalyseurs appropriés. Ces corps peuvent être polymérisés en des résines flexibles. L'estérification des OH de la gomme-laque par des acides non saturés à chaînes relativement courtes fournit des résines dures qui se combinent chimiquement avec le caoutchouc et dont l'étude est en cours. L. SAUVE.

Continuité de pellicule des couches de résines synthétiques. Influence de la composition et de la longueur de la chaîne sur les poids minima de couches pour les polymères méthacryliques; YOUNG G. H., GERHARDT G. W., SCHNEIDER W. K. et SEAGREN G. W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 719-721). — Le poids de la couche nécessaire pour obtenir la continuité semble varier en raison inverse de la longueur de la chaîne et en raison directe de la polarité effective. Il a été antérieurement montré que cette relation est également vraie pour les polymères obtenus à partir de l'acétate et du chlorure de vinyle. L. SAUVE.

La laque. Sur les facteurs qui en affectent le blanchiment; MURTY N. N., GARDNER W. H. et GROSS B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 678-680). — La quantité de ClONa consommée pour l'obtention d'une laque d'une coloration désirée, dépend en premier lieu de la teneur en substances azotées solubles dans CO_3Na_2 et aussi, mais à un degré moindre, de la coloration primitive. La durée de conservation ne joue un rôle que dans le cas de laques de même origine. Les teneurs en substances solubles à chaud dans C_2H_5OH ou $(CH_3)_2CO$ n'exercent aucune action. L. SAUVE.

Sur les résines urée-formaldéhyde. Structure des résines solubles dans l'eau et stabilité des produits de condensation à base d'urée, de formaldéhyde et d'éthylène-glycol; HODGINS T. S. et HOVEY A. G. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 673-678). — Les solutions aqueuses des résines urée-formol ne sont pas stables et au bout d'un temps relativement court, on observe la formation d'un précipité blanc ou d'un gel. L'addition d'éthylène-glycol pendant la condensation accroît considérablement la stabilité. Il n'est pas probable que ce corps entre en réaction et il agit comme stabilisant par suite de son adsorption ou de son orientation sur la surface résineuse. L. SAUVE.

Evaluation des solvants pour laques à base de nitrocellulose. Comparaison au moyen d'un procédé basé sur la viscosité constante; WARE V. W. et TEETERS W. O. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 738-741). — On détermine les viscosités de solutions connues de nitrocellulose dans le solvant pur et dans le solvant additionné de quantités connues de diluant. On trace ensuite les courbes correspondantes viscosité-poids de nitrocellulose dans 100 cm^3 de laque-base. Ces courbes permettent de connaître pour toute viscosité désirée, la concentration exacte en nitrocellulose et de choisir ainsi le solvant pur ou le mélange le plus avantageux. Cette méthode supprime l'utilisation des rapports de dilution. L. SAUVE.

Les matières plastiques artificielles allemandes et leur importance économique; MIENES K. (*Z. angew. Chem.*, 1938, **51**, 673). — Tableaux schématiques des fabrications. A. MORETTE.

Sur les résines phénoliques; GRETH A. (*Z. angew. Chem.*, **51**, 719).

L'essence de térébenthine comme matière première de nouvelles substances laquées; HULTZSCH K. (*Z. angew. Chem.*, 1938, **51**, 920). — On envisage les réactions de condensation du pinène, du terpinène, du phellandrène, etc., avec les phénols, avec l'anhydride maléique. A. MORETTE.

Etude microscopique des cires et de leurs constituants; TAUB H. et ZWEIG S. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 135-139). — La monoamylamine est un excellent solvant pour obtenir cristallisés les constituants des cires, le *n*-butanol est également utilisable. Description de nouvelles formes cristallines du stéarate de K (*n*-butanol) et de l'acide cérotique (monoamylamine). J. E. COURTOIS.

Les sels de triéthanolamine. II. Pouvoir détersif; FIERO G. W. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1939, **28**, 284-285). — Un photomètre à cellule photoélectrique permet d'étudier une tache sur un tissu lavé avec des solutions de sels de triéthanolamine; leur pouvoir détersif croît dans l'ordre: caproate, isocaproate, caprylate, stéarate, caprate, palmitate, myristate, oléate, laurate. Les mélanges d'acides gras retirés des lipides ont une activité croissante dans l'ordre: suif, huiles de noix de coco, huile rouge. J. E. COURTOIS.

Composition de l'huile bouillie; CHATTERJEE S., SAHA A. et GOSWAMI M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1938, **15**, 433-437). — L'huile dite « bouillie » (c'est-à-dire celle qu'on a fait bouillonner par insufflation d'air) est plus rapidement siccative que l'huile de lin brute. Elle présente en effet un indice diénique montrant la présence de doubles liaisons conjuguées, conjugaison attribuée à la présence de métaux finement divisés: oléate ou rosinate de Ni ou Mn. M. GRANDPERRIN.

L'accroissement de la solubilité dans l'eau des huiles essentielles sous l'action des savons; ALBERT A. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 196-199). — Les solutions aqueuses de certains savons permettent de solubiliser des huiles essentielles (ci-

tronnelle, térébenthine, thé, eucalyptus, etc.). La présence d'une substance auxiliaire (ClNa, $HONH_4$ ou cyclohexanol suivant le cas) est nécessaire. La solution obtenue est un liquide sirupeux, stable et parfaitement transparent même à l'état de grande dilution aqueuse. Le linéolate de K, l'oléate de K, les ricinoléates de K ou de triéthanolamine et principalement le ricinoléosulfate de NH_4 sont des solubilisants des essences tandis que les palmitates, les stéarates, l'oléate de NH_4 et le linéolate de NH_4 favorisent plutôt l'émulsion. L. SAUVE.

Recherches comparatives sur l'extraction des substances grasses; JANY J. et MORVAY A. (*Z. anal. Chem.*, 1939, **116**, 166-169). — Essais comparatifs sur le pouvoir dissolvant de CCl_4, $CHCl_3$, CS_2, éther et éther de pétrole pour l'extraction de la matière grasse du jaune d'œuf et du cuir chromé. E. CATTELAIN.

Sur l'huile de poire Avogado; BACHARACH A. L. et LESTER SMITH E. (*Analyst*, 1938, **63**, 811-813). — L'huile de poire Avogado (Persea americana, Persea gratissima) est maintenant un produit que l'on trouve dans le commerce. Les auteurs indiquent quelques-unes de ses caractéristiques. (Indice de réfraction, indices de saponification, d'iode, d'acidité, d'acétyle, etc...). Cette huile serait riche en vitamine D. P. CHABRIER.

Les colorants substantifs des fibres artificielles; WELTZIEN W. et WINDECK-SCHULZE (*Z. angew. Chem.*, 1938, **51**, 729). — Etude de la fixation de diverses matières colorantes en fonction du temps, de la température et de la concentration en électrolytes, sur quelques celluloses artificielles. A. MORETTE.

Matières colorantes rouges de Potentilla Tormentilla; SCHMID L. et POLACZEK-WITTEK A. (*Mikrochemie-Mikrochim.. Acta*, 1939, **27**, 42-46). — Présence dans les fleurs de plusieurs caroténoïdes et de 2 flavones. Identification certaine du β-carotène et de la lutéine ainsi que d'acide myristique. E. CATTELAIN.

Les alcaloïdes des fruits de l'Orixa Japonica Thunb; OBATA T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 136-138). — Les fruits desséchés d'*Orixa Japonica* cèdent à CH_3OH deux alcaloïdes : 1° $C_{14}H_{13}NO_4$, prismes hexagonaux, F. 177°, *picrate*, F. 189-190° (déc.). Cet alcaloïde possède trois OCH_3. Traité par ICH_3 il fournit un isomère $C_{14}H_{13}NO_4$, F. 187°, ne possédant plus que deux OCH_3 ; ce corps oxydé par MnO_4K donne un aldéhyde $C_{13}H_{13}NO_5$, F. 241° (déc.), contenant deux OCH_3, phénylhydrazone F. 195° (déc.). Une oxydation plus poussée de cet aldéhyde ou de l'alcaloïde traité par ICH_3 fournit un acide $C_{13}H_{13}NO_6$, F. 250° (déc.), contenant trois OCH_3. Cet acide chauffé avec ClH abandonne CO_2 et un de ses radicaux méthyle et donne $C_{11}H_{11}NO_4$ F. 248° qui ne contient que deux OCH_3 ; ce corps a été identifié à la *skimmianine* du *Skimmia japonica* ; 2° $C_{13}H_9NO_4$, F. 192-193° (déc.). Ce produit contient un OCH_3 ; il est identique à la *Kokusagine*. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les alcaloïdes de Stemona tuberosa Loureiro. La tubérostémonine II.; KONDO H., SUZUKI K. et SATOMI M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 177-184). — La *tubérostémonine* est un alcaloïde amorphe retiré par l'auteur de *Stemona tuberosa* Loureiro ; *perchlorate*, $C_{22}H_{23}O_4N.ClO_4H$, F. 212° (CH_3OH). Le perchlorate décomposé par NH_3 fournit la base, qui donne avec CH_3OH une combinaison amorphe $C_{22}H_{23}O_4N.CH_3OH$, F. 65-88°. La base ne possède pas de fonctions phénol, OCH_3, NCH_3 et n'a pas d'H actifs au Zerewetinoff ; elle possède un groupe lactone et ne réagit pas avec les réactifs du groupe CO. L'alcaloïde chauffé avec l'anhydride acétique fournit une substance amorphe qui peut donner la réaction d'Ehrlich des pyrroles. La base distillée à sec avec Zn colore les copeaux de Pin et ClH. Oxydée par OAg_2 elle est déshydrogénée en aiguilles $C_{22}H_{29}O_4N$, F. 178°, qui contiennent un groupe lactone et donnent la réaction d'Ehrlich des pyrroles. La tubérostémonine semble donc être un alcaloïde dérivant de la pyrrolidine. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Remarques sur la stemonidine; SUZUKI K. (*Ibid.*, p. 184-186). — La stemonidine fournit du pyrrole par distillation avec Zn, c'est une base tertiaire oxydable par MnO_4K en 2 corps différents, déshydrogénée par Pd en une déhydrobase contenant un OCH_3, un composé pyrrolique et un acide. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Sur la picrotoxine; HARLAND J. C. et ROBERTSON A. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 937-943). — La picrotoxinone et l'acide picrotoxinonique, chauffés avec IH + P donnent un mélange de substances dont on a isolé une *cétone* phénolique $C_{13}H_{16}O_2$, F. 189°, *semicarbazone*, F. 201°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 268°, de l'*acide norpicrotique*, F. 113°, *ester méthylique*, F. 61°, *ester éthylique*, $Eb_{0.01}$: 165°, et de l'*acide hydroxynorpicrotique*, F. 213°, *ester éthylique*, F. 125°, méthylé en *acide méthoxy-norpicrotique*, F. 177°, *ester méthylique*, F. 93°. La réduction de la cétone par Zn amalgamé + ClH donne l'*oxy-2-méthyl-1-éthyl-4-tétrahydro-5.6.7.8-naphtalène*, F. 66°,5, *p-nitrobenzoate*, F. 85°. La synthèse de ce dérivé du naphtalène a été effectuée à partir de l'oxy-2-acétyl-4-toluène qui est méthylé en *méthoxy-2-acétyl-4-toluène*, huile mobile, Eb_{13} : 132-133°, *semicarbazone*, F. 205°, réduit en *méthoxy-2-éthyl-4-toluène*, Eb_{14} : 91-93°, ce dernier est condensé avec l'anhydride succinique en *acide β-méthyl-2-éthyl-5-anizoylpropionique*, F. 129°, *semicarbazone*, F. 183°, réduit par Zn amalgamé + ClH en *acide γ-méthyl-2-éthyl-5-anisylbutyrique*, F. 63°, lequel est cyclisé par SO_4H_2 en *méthoxy-2-méthyl-1-éthyl-4-α-tétralone*, F. 64°, *semicarbazone*, F. 208°, réduite en oxy-2-méthyl-1-éthyl-4-tétrahydro-5.6.7.8-naphtalène, *éther méthylique*, $Eb_{0.1}$: 112-115°. On a aussi effectué la synthèse de l'*oxy-2-méthyl-4-éthyl-1-tétrahydro-5.6.7.8-naphtalène*, F. 67°, *éther méthylique*, $Eb_{0.1}$: 128°, à partir du méthyl-5-éthyl-2-anisol par l'intermédiaire de l'*acide β-méthyl-3-éthyl-6-anisoylpropionique*, F. 107°, *semicarbazone*, F. 186°, de l'*acide γ-méthyl-3-éthyl-6-anisylbutyrique*, F. 71°,5 et de la *méthoxy-2-méthyl-4-éthyl-1-α-tétralone*, F. 75°,5-76°, *semicarbazone*, F. 169°. P. CARRÉ.

Les alcaloïdes de Mitragyne speciosa, la mitragynine; ING H. R. et RAISON C. G. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 986-990). — On a extrait de *M. speciosa*, un alcaloïde, la *mitragynine*, $C_{22}H_{30}O_4N_2$ (ou peut-être $C_{22}H_{32}O_4N_2$), qui est l'ester méthylique d'un acide monocarbonique, contenant 2 méthoxy, et pas de groupe méthylimide, *picrate*, F. 217°-223° (déc.), *acétate*, F 175-176° (déc.), *cinnamate*, F. 155° (déc.), *fumarate*, déc. à 190-200°, composé avec le nitrobenzène, F. 146° (déc.), *monoiodométhylate*, F. 211°,5. L'hydrolyse alcaline donne une substance intermédiaire $C_{22}H_{30}O_4N_2.MOH$, relativement stable, puis un *acide* $C_{21}H_{28}O_5N_2$, *picrate*, F. 157° ; par distillation avec la poudre de Zn la mitragynine donne une *base*, $C_{14}H_{14}ON_2$, *picrate*, F. 255-265° (déc.), qui est peut-être un N-méthylméthoxyharmane, et des substances non identifiées donnant les réactions colorées de l'indol. A côté de la mitragynine on a aussi isolé un second alcaloïde amorphe et n'avant donné que des dérivés amorphes, *picrate*, F. 123-127°, *iodométhylate*, $C_{22}H_{30}O_4N_2.CH_3I$, suintant à 160°, déc. vers 200°. P. CARRÉ.

Les alcaloïdes de Artabotrys suaveolens; BARGER G. et SARGENT L. J. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 991-997). — Les trois alcaloïdes retirés de *A. suaveolens* appartiennent au groupe de l'aporphine. L'*artabotrine*

$C_{20}H_{23}O_4N$, F. 185-186°, est probablement l'*oxy-10-triméthoxy-4.5.6-aporphine, dérivé acétylé* :

$$C_{20}H_{22}O_4N(CH_3.CO).2\,H_2O,$$

F. 97-99°, anhydre, F. 118-119°, *dérivé O-méthylé*, sirupeux, *iodométhylate* de ce dernier, F. 245-255° ; condensée avec le chloroformiate d'éthyle en :

$$C_{20}H_{22}O_4N(CO_2C_2H_5),$$

F. 109-110° ; l'artabotrine n'est pas hydrogénée en présence des catalyseurs ordinaires ; son *iodométhylate*, F. 224-225°, soumis à la dégradation d'Hofmann, donne une *méthine*, $C_{21}H_{25}O_4N$, F. 122-123°, contenant un groupe vinyle, hydrogénée en $C_{21}H_{27}O_4N$, F. 80-81°, l'iodométhylate de cette méthine donne à son tour une substance $C_{16}H_9O(OCH_3)_3$, F. 115-116°, dont la solution présente une fluorescence bleue, et qui possède les propriétés d'un *triméthoxyvinylphénanthrol* ; l'oxydation de l'artabotrine par NO_3H donne de l'acide benzène-tétracarbonique-1.2.3.4, l'oxydation chromique donne une substance rouge rubis, F. 172-174°, de nature quinonique ; l'oxydation par MnO_4K fournit une *lactone acide monocarbonique* $C_8H_3O_2(OCH_3)_2(CO_2H)$, F. 203-204°, qui est peut-être un acide phtalide-carbonique, mais qui diffère des acides *diméthoxy-2.4- et 2.5-phtalide-α-carboniques*, F. 149-150° et 186-187°. La *suavéoline* $C_{16}H_{10}(OH)_2(OCH_3)_2N.CH_3$, F. 232°, est probablement la *dioxy-4.10-diméthoxy-5.6-aporphine, iodométhylate*, F. 245-246°. L'*artabotrinine* :

$$C_{16}H_{11}(OCH_3)(CH_2O_2)NH,$$

est probablement la *méthoxy-2-méthylènedioxy-5.6-noraporphine*, et pourrait être identique avec l'éther méthylique de l'anolobine, *chlorhydrate*, F. 273-274°, *dérivé nitrosé*, F. 203-204°, *dérivé N-méthylé* F. 132-133°.

P. CARRÉ.

Action de la lumière sur la laine ; variation de l'acidité ; TROTMAN R. et TAYLOR W. (*Analyst*, 1939, **64**, 406-410). — Les auteurs examinant l'action de la lumière sur la laine concluent : 1° l'action des rayons ultra-violets rend la laine plus soluble dans les alcalis ; 2° la laine neutre est plus sensible à l'action de la lumière que la laine acide qui l'est davantage que la laine alcaline ; 3° l'action de la lumière sur la laine provoque un départ de SH_2 qui est oxydé en partie par O et O_3 en SO_4H_2 ; 4° la teneur en SO_4H_2 est en relation avec la qualité d'une laine. P. CHABRIER.

Les constituants minéraux du bois. I. Relation entre la dureté du bois de teck et ses constituants minéraux ; BROMLEY R. F. et RUDGE E. A. (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 279-280). — La dureté de ce bois ne peut être attribuée à la présence de O_2Si, d'apatite ou de résines solubles dans C_6H_6. Elle paraît plutôt due à un facteur histologique tel que dureté du grain, structure de la cellule ou orientation de la fibre.

L. SAUVE.

Facteurs affectant la résistance relative de certains bois à l'hydrolyse par l'acide sulfurique dilué ; CAMPBELL W. G. et BAMFORD K. F. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 180-185). — Etude de la résistance des bois à l'action prolongée de SO_4H_2 à 1 0/0 et à 100°. Il n'existe pas de séparation bien définie à ce sujet entre les bois tendres et les bois durs. Une bonne résistance est fournie par les bois possédant des teneurs élevées en α-cellulose et en lignine et une faible teneur en pentosane. Les résines, cires et graisses n'assurent qu'une protection très peu marquée aux constituants de la paroi cellulaire. L. SAUVE.

Pour la connaissance des mélanoïdines ; ENDERS Q. (*Koll. Z.*, 1938, **85**, 74-87). — Revue des questions concernant ces composés qui confèrent la couleur brune par exemple aux matières comme le malt et qui sont probablement apparentées aux lignines et aux acides humiques ; leur constitution chimique est encore mal définie et Maillard a supposé qu'elles se forment par combinaison d'une molécule de glucose avec une molécule d'acide aminé auxquelles se joint ensuite plusieurs de molécules de glucose. Ce complexe subit ensuite un processus de décarboxylation et de déshydratation qui détermine la formation de groupements plus complexes. M. CATOIRE.

Les propriétés du caoutchouc préparé à partir du latex dialysé ; STEVENS H. P. et ROWE J. W. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 116-122). — La dialyse ne modifie pas les propriétés du crêpe obtenu (allongement sous charge, résistance à la rupture et élongation à la rupture). La durée de vulcanisation est toutefois un peu plus longue par suite de l'élimination par la dialyse d'un accélérateur naturel présent dans le latex, 16 0/0 du N_2 du latex sont diffusibles, 57 0/0 sont dispersés à l'état colloïdal et 27 0/0 sont fortement adsorbés par les particules du latex et ne sont éliminés que par un traitement chimique. Le latex dialysé fournit des pellicules plus résistantes et absorbant moins facilement H_2O que celles qui sont obtenues à partir du latex non traité. L. SAUVE.

Composition des huiles lubrifiantes ; CANNON M. R. et FENSKE M. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 643-648). — Les parties hautes d'un pétrole du Texas ons été séparées par distillation sous vide et extraction pat les solvants en un très grand nombre de fractions. Le. courbes des indices de réfraction et de viscosité présentent l'une un maximum et l'autre un minimum au même point. Ceci signifie probablement que ces fractions particulières sont riches en carbures aromatique-polynucléaires ou en naphtènes polynucléaires. On remarque aussi que des fractions de Éb. sensiblement identiques possèdent des viscosités très différentes.

L. SAUVE.

Dépôt électrolytique de substances lubrifiantes en dispersions aqueuses ; WILLIAMS R. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 725-727). — Electrolyse d'une solution de savon de Na à 0,225 0/0 et à p_H 9,5. L'anode est un fil de Cu ou une plaque métallique quelconque et la cathode est en C. Ce fil se recouvre d'une pellicule de savon de Cu qui chauffé à 100°, se décompose en donnant assez d'acide gras pour assurer une adhérence suffisante de l'oléate de Cu sur le fil. On obtient des résultats moins favorables en opérant à $p_H \geqslant 9,5$.

L. SAUVE.

Contribution à l'étude des phénols des huiles lourdes du goudron de houille ; KRUBER O. et SCHMIEDEN W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 653-656). — Les auteurs ont isolé des huiles lourdes du goudron de houille, de l'*oxy-4-hydrindène*, F. 50°, Eb_{764} : 245°, *phényluréthane*, F. 156°, *benzoate*, liquide épais, *éther méthylique*, Eb_{20} : 110-110°,5, oxydé en *acide méthoxy-3-phtalique*, F. 160° ; et de l'*oxy-7-coumarone*, F. 43°, Eb_{770} : 240° ; *phényluréthane*, F. 171-172°, *benzoate*, F. 91°, cette coumarone est identique au produit synthétique obtenue à partir de l'*o*-vanilline et de l'ester bromacétique. P. CARRÉ.

Sur la phénanthridone dans le goudron de houille ; KRUBER O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939. **72**, 771-772). — La *phénanthridone*, F. 285-286°, Eb_{747} : 435°, a été retirée de la fraction Eb. : 425-435° du goudron de houille ; elle a été réduite par Na et l'alcool en *octahydrophénanthridine* $C_{13}H_{17}N$, F. 74°, *benzoate*, F. 140°, laquelle a été déshydrogénée par Se en phénanthridine, F. 107-108°. P. CARRÉ.

Application de la méthode polarographique à

l'étude des huiles de transformateurs; Scaramelli G. (*Chimica e industria*, 1938, **20,** 325).

L'évolution des industries synthétiques d'hydrocarbures liquides en Allemagne; Muhlert F. (*Chal. et Ind.*, 1939, **20,** 355-360). — Courte revue sur les procédés d'hydrogénation des charbons et de l'oxyde de carbone fonctionnant en Allemagne.

A. MORETTE.

Changements dans la structure colloïdale du goudron de houille par évaporation progressive du liquide interparticulaire: Léauté A. (*C. R.*, 1939, **209,** 308-310). — Une analyse précise a été faite des changements de structure qu'éprouve le goudron de houille épandu en couche mince lorsqu'on le soumet à une élévation de température (chauffage électrique à 60°) ou à une ventilation prolongée (soufflage par tube de Pitot), provoquant l'une et l'autre l'évaporation lente du liquide interparticulaire. Les photographies microscopiques faites après 5, 24, 48, 72 et 110 heures montrent qu'il se forme bientôt, autour de certaines grosses particules très découpées, et de celles-là seulement, des nuages, vers le centre desquels, malgré la viscosité de plus en plus grande, les particules plus petites se déplacent ensuite. Cette formation de nuages est un prodrome de vieillissement du goudron, que le procédé expérimental permet ainsi de déterminer.

Y. MENAGER.

Contribution à l'étude de la constitution chimique de la houille. I. Essais de saponification des oléocharbons; Gillet A., Pirlot A. et Monfort F. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, **47,** 809-812). — L'oléocharbon, obtenu en dissolvant la houille dans un mélange d'huile anthracénique et d'oléine, précipitant par l'éther de pétrole et lavant à fond pendant plusieurs jours au Soxhlet, a été saponifié par la vapeur d'eau surchauffée ou par HOK alcoolique. Dans les deux cas, on a obtenu d'une part l'acide gras, d'autre part un résidu équivalent en poids au charbon contenu dans le précipité. Les chiffres établissent que toute la houille dissoute n'est pas transformée en oléocharbon, mais qu'une partie passe en solution dans l'éther de pétrole, lors du traitement de l'extrait par ce solvant. — II. **Premiers résultats de l'analyse élémentaire des oléocharbons;** Gillet A. (*Ibid.*, 813-817). — Les analyses élémentaires de l'oléocharbon insoluble dans l'éther de pétrole montrent que la substance combinée à l'oléine a le même squelette hydrocarboné que la houille primitive, avec en particulier un rapport C/H inchangé; mais la teneur en oxygène est très inférieure, 40 0/0 seulement de celle de la houille, ce qui donne au produit une aptitude à la combustion et à l'hydrogénation et un pouvoir calorifique accrus; en outre, l'oléocharbon est exempt de cendres. La portion de la houille passée en solution dans l'éther de pétrole est au contraire fortement oxygénée et renferme toutes les cendres du charbon primitif.

Y. MENAGER.

Le cracking hydrogénant du copal Congo; Mektens E., Hellinckx L. et de Hoffmann C. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1939, **48,** 1-11). — Une étude systématique a été faite des différents facteurs qui interviennent dans le cracking hydrogénant du copal Congo : température, durée, pression. Les produits de l'hydrogénation ont été soumis à un premier fractionnement sommaire de 50 en 50° et les dix fractions obtenues ont été examinées : les trois premières sont constituées par des hydrocarbures plus hydrogénés que les terpènes, probablement des méthylbutènes, les trois suivantes par des hydrocarbures terpéniques ou pseudoterpéniques, et les quatre dernières par des produits moins hydrogénés que les terpènes.

Y. MENAGER.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Sur la mise en évidence polarographique de cétones biologiquement importantes, appartenant au groupe des stérols ; Eisenbrand J. et Picher H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260**, 83-99). — La polarographie permet de distinguer les cétones dans lesquelles le carbonyle est conjugué à une liaison éthylénique (O=C — C = C-). L'effet polarographique décrit permet de distinguer ces corps des cétones saturées et de les déceler dans des milieux naturels les contenant (extraits glandulaires, etc.). Exemples tirés de l'étude de corps appartenant à la série des hormones sexuelles.

J. ROCHE.

Similitude des spectres de rayons X de fibres collagènes déformées mécaniquement ou tannées ; Highberger J. et Kerstern H. (*Nature*, 1939, **143**, 1057). — Des fibres préparées à partir de peau et de tendons d'achille (Bœuf), qui ont été soumises à de fortes déformations mécaniques, présentent des spectres de rayons X identiques à ceux des fibres tannées. A. LAVASTE.

Rupture de molécules protéiques par l'ultraviolet et les rayons α ; Svedberg T. et Brohult S. (*Nature*, 1939, **143**, 938). — Etude de l'irradiation de divers protéides avec la lumière ultra-violette et les rayons α, à la température ordinaire et à celle de l'air liquide. Dans le cas de l'hémocyanine la rupture en deux demi-molécules est une réaction primaire ; dans celui de l'hémoglobine et de l'albumine, elle a pour cause une réaction secondaire. A. LAVASTE.

Stabilité des protéides, montrée par analyse ultra-centrifuge ; Lundgren H. (*Nature*, 1939, **143**, 896). — Les courbes de sédimentation de divers protéides montrent la formation de composés ayant une plus faible constante de sédimentation, ce qui peut être provoqué par une augmentation de la concentration en protéide et une réduction de la concentration en électrolyte. A. LAVASTE.

Réaction intraglobulaire dans les solutions de protéides ; Talmud D. L. (*Nature*, 1939, **143**, 763). — Etude de la réaction du glycocollate d'éthyle sur l'albumine d'œuf et mesure de la constante de sédimentation du produit formé, qui confirment l'hypothèse des réactions intraglobulaires des protéides. A. LAVASTE.

Spectre d'absorption des protéides ; Holyday E. (*Nature*, 1939, **143**, 895-896). — Si l'on veut tirer des déductions utiles du fait de la variation observée dans l'absorption à la longueur d'onde de 240 μ. sur des solutions protéiques, il faut tenir compte à la fois de la formation des groupes CO et de l'effet produit par la variation d'absorption des amino-acides résultant de la digestion enzymatique. A. LAVASTE.

La théorie du cyclol et la structure de l'insuline ; Wrinch D. M. (*Nature*, 1939, **143**, 764). — Réfutation de critiques faites à la théorie du glycol appliquée à la structure de l'insuline. A. LAVASTE.

La carte vectorielle du cyclol C_2 ; Neville E. H. (*Nature*, 1939, **143**, 803). — Commentaires sur des déductions mathématiques de Riley et Fankuchen à propos d'une carte vectorielle d'un squelette de cyclol C^2 qu'ils ont récemment établie. A. LAVASTE.

Propriétés magnétiques des intermédiaires des réactions de l'hémoglobine ; Coryell C. D., Pauling L. et Dodson R. W. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 825-839). — Examen expérimental des degrés successifs de réaction de Hb et O_2 (Hb_4, Hb_4O_2, Hb_4O_4, Hb_4O_6, Hb_4O_8) et calcul des concentrations des composés intermédiaires (valable aussi probablement pour CO et NO). Mesures magnétiques faites pendant les titrages au cours des transformations de HbO_2 en ferro-hémoglobine puis en oxyde nitrique-hémoglobine ; de ces résultats, considérations sur la structure ionique et électronique des quatre hèmes (Hb_4) de l'hémoglobine, des « ferrohèmes » et composés intermédiaires.

P. HENRY.

Albumine du sérum, I. Préparation et propriétés de l'albumine obtenue par cristallisation à partir du sérum de cheval, de solubilité constante ; Mc Meekin T. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2884-2887). — Préparation d'albumine à partir de sérum de cheval en utilisant l'observation suivant laquelle une solution concentrée d'albumine du sérum, ne contenant pas de sels, cristallise lorsqu'on la porte à p_H 4 par addition de SO_4H_2. La solubilité dans les solutions saline du protéide régénéré à partir du sulfate d'albumine insoluble est essentiellement indépendante de la quantité de protéide contenue dans le système et du volume du solvant qu'il contient, ce qui permet l'hypothèse que le composant protéique a bien été séparé en tant qu'individu chimique. La comparaison de cette albumine et de celle préparée sans fractionnement à l'état de sulfates montre que la première a une teneur plus forte en azote, moindre en tyrosine et égale en tryptophane. — Id. **II, Identification de plus d'une albumine dans le sérum de cheval et le sérum humain d'après la mobilité d'électrophorèse en solution acide ;** Luetscher J. A. Jr. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2888-2890). — On montre que l'albumine cristallisée à partir de sérum de cheval ou d'homme contient plus d'un individu chimique ; cependant elle a une vitesse de migration uniforme aussi bien pendant l'ultracentrifugation que pendant l'électrophorèse à la neutralité. A p_H 4,0, p_H pour lequel une fraction de l'albumine du sérum de Cheval cristallise comme sulfate, le protéide est constitué par deux parties, l'une migrant avec la mobilité $6{,}80 \times 10^{-5}$ cm^2/volt-sec, l'autre avec la mobilité $6{,}44 \times 10^{-5}$ cm^2/volt-sec dans des tampons acétate de force ionique connue. L'albumine du sérum humain est également constituée par 2 portions au moins de vitesses 7,25 et $5{,}95 \times 10^{-5}$ cm^2/volt-sec. Dans les sérums normaux, la partie la plus rapide constitue presque les 2/3 de l'albumine ; les proportions varient dans les conditions pathologiques.

Mme RUMPF-NORDMANN.

Sur la thermolyse de la glutine ; Simon W. (*Koll. Z.*, 1939, **86**, 371-372). — En complétant la remarque faite par Mosimann, selon laquelle la dégradation de la gélatine par la chaleur produit une augmentation de la basicité, l'auteur propose de considérer qu'en plus de la dislocation des peptides — et à cause de celle-ci — il y a un plus grand nombre de groupes basiques qui deviennent actifs. C'est ce qui montre l'examen de la dégradation de la glutine qui est elle-

même le produit de la dégradation de la gélatine. G. MALFITANO.

Analyse par ultracentrifugation et stabilité des systèmes protéidiques ; LUNDGREN H. P. et WILLIAMS J. W. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 989-1002). — De nombreuses causes peuvent faire varier la constante de friction moléculaire des protéides déterminée par l'ultracentrifugation analytique. Cette étude, partiellement théorique, cherche à relier le poids moléculaire aux constantes de sédimentation, de diffusion, et au facteur de dissymétrie de Svedberg, puis à montrer, expérimentalement, la modification de ces constantes par la dissociation des unités dissoutes, et à étendre ces conclusions à d'autres systèmes où les changements sont plutôt de nature moléculaire que dus à la dissociation. Les expériences sont principalement conduites avec la thyroglobuline. P. HENRY.

L'existence d'interactions chimiques entre les hèmes de la ferrihémoglobine (méthémoglobine) et leur rôle dans l'interprétation des mesures du potentiel d'électrode de ferri-ferrohémoglobine ; CORYELL C. D. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 841-852).

Le point isoélectrique du collagène ; HIGHBERGER J. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2302-2303). — Le point isoélectrique du collagène extrait de la peau, en milieu alcalin minimum, a été trouvé de $p_H = 7,8$ dans des tampons de force ionique 0,005. Le déplacement du point isoélectrique à $p_H = 4,7$, pour la gélatine commerciale et pour la poudre de peau, est dû à une modification de structure du protéide, déterminée par le traitement alcalin. P. CARRÉ.

Variations du p_H des solutions d'albumine d'œuf irradiées ; BERNHART F. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1953-1954). — L'étude de la variation du p_H des solutions d'albumine d'œuf irradiées, avec électrode de verre, montre que, au contact de l'air, il y a diminution du p_H si celui-ci est primitivement au-dessus du point isoélectrique et augmentation du p_H si celui-ci est primitivement au-dessous du point isoélectrique. Le p_H des solutions d'albumine d'œuf qui sont alcalines relativement au point isoélectrique augmente durant l'irradiation sous N. P. CARRÉ.

L'effet électrooptique dans certains virus ; LAUFFER M. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2412-2416). — Les virus du tabac, d'aucuba et de pomme de terre, présentent l'effet électrooptique de Kerr. En solutions diluées, dans un champ électrique de 50 cycles, la double réfraction du virus du tabac est positive pour toutes les valeurs du champ, mais en solutions concentrées, l'effet est négatif dans les champs électriques faibles, devient positif dans les champs électriques forts, et finalement atteint une valeur maximum. Le point d'inversion correspond à des champs plus élevés pour des solutions plus concentrées. Pour un virus voisin du point isoélectrique, l'effet négatif est généralement augmenté et le point d'inversion déplacé vers les champs forts ; le vieillissement du virus produit un effet analogue. On peut admettre, pour expliquer ces faits, que l'orientation des particules dépend de deux forces opposées : l'une, dont l'effet d'orientation est négatif, qui varie comme le champ et qui ne suit pas les alternances du champ ; l'autre, dont l'effet d'orientation est positif, peut être due à un moment dipole permanent, qui varie comme la puissance 2 du champ, mais qui suit l'alternance du champ et qui, par suite, affecte l'attraction interparticulaire. P. CARRÉ.

Effets de certains mélanges de sels sur la dissociation du glycocolle et de l'alanine ; BATCHELDER A. C. et SCHMIDT C. L. A. (*J. phys Chem.*, 1939, **43**, 1121-1132). — Etude de l'effet de sels, ou mélanges de sels (Cl_2Mg, Cl_2Ca, Cl_2Ba, ClNa) sur le p_H d'électrolytes faibles (glycocolle et alanine) ; leurs auteurs ne retrouvent pas les irrégularités constatées par Simms. Etude de l'effet de ces sels sur l'ionisation de l'alanine en milieu alcalin ou acide. P. HENRY.

Modèle pratique de membranes cellulaires animales ; HOLMES H. N. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1151-1153). — Préparation de membranes synthétiques, perméables aux corps hydro- ou lipo-solubles, c'est-à-dire fonctionnant de façon analogue aux cellules animales. P. HENRY.

Combinaison de la gélatine avec les acides et les bases ; FRIEDMANN L., KLEMM K. et THOMPSON F. K. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1133-1137). — Mesure du poids de gélatine se combinant avec différents acides (ClH, ClO_4H, SO_4H_2, PO_4H_3) et bases (HONa, HOK, $HONH_4$) par différentes méthodes : viscosité et titration électrolytique. La combinaison ne semble pas de nature purement chimique. P. HENRY.

Etude des protéides du sérum sanguin par électrophorèse ; JAMESON E. et ALVAREZ-TOSTADO C. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1165-1172). — Etude du changement apporté dans le sérum sanguin d'un adulte (Rat et Homme) par injection du colostrum d'un animal différent (Vache). P. HENRY.

Rôle des protéidates et du phosphate colloïdal de Ca sur la séparation du Ca dans le courant sanguin ; GRENNBERG D. M. et LARSON C. E. (*J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1139-1150). — Etude de la séparation par ultrafiltration du Ca du sérum sanguin, Ca introduit provenant de différentes sources. Il se forme un phosphate colloïdal de Ca, probablement $(PO_4)_2Ca_3$. Relations entre Ca total et les protéides du sérum, la constante de dissociation des protéidates de Ca et les pouvoirs de fixation du Ca des protéides, albumine et globuline. P. HENRY.

Interaction des aminoacides et des sels. III. La détermination de l'activité des chlorures de calcium, de baryum et de strontium sur les solutions d'acides aminés, au moyen d'électrodes d'une troisième espèce ; JOSEPH N. R. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 203-217). — L'électrode utilisée est constituée par de l'amalgame de plomb en contact avec de l'oxalate de plomb et de l'oxalate de calcium. Elle a été essayée dans des solutions aqueuses de Cl_2Ca, Cl_2Ba, Cl_2Sr. L'équilibre est généralement atteint en moins d'une heure. La détermination de l'influence de divers protides (albumine d'œuf, Hb CO, sérum albumine, pseudoglobuline et gélatine) sur les coefficients d'activité de Cl_2Ca, Cl_2Ba et Cl_2Sr et, inversement, de l'influence de ces sels sur les coefficients d'activité des acides aminés permet de conclure que cette électrode se comporte comme une électrode à ion Ca^{++}. M. T. REGNIER.

Spectre d'absorption ultraviolette de la papaïne ; FRUTON J. S. et LAVIN G. I. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 375-381). — Des solutions à 0,5 0/0 de papaïne (p_H 4,5) examinées en lumière continue montrent une étroite bande à environ 2.900 Å et une absorption large, diffuse, dans la région de 2650 à 2850 Å. Il ne semble pas qu'il y ait une bande d'absorption dans la région de 2550 à 2650 Å. L'absorption à 2900 Å peut être attribuée au tryptophane ; toutefois, l'absorption sélective à environ 2800 Å donnée par les solutions pures de tryptophane n'est pas observée en raison de l'absorption diffuse dans cette région. D'autre part, rien dans le spectre ne peut être attribué à la tyrosine et à la phénylalanine. Mais après hydrolyse le spectre d'ab-

sorption est modifié, l'absorption due au tryptophane disparaît et des bandes d'absorption à 2740 et 2820 Å apparaissent, correspondant à celles de la tyrosine en solution pure. M. T. REGNIER.

Spectre d'absorption ultraviolette des virus de la mosaïque latente et de la tache annulaire, de leur acide nucléique et de leurs constituants protéiques ; LAVIN G. I., LORING H. S. et STANLEY W. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 259-268). — Récemment on a montré que les virus végétaux purifiés montraient une absorption maximum à environ 2650 Å. Les auteurs trouvent ce chiffre pour les virus de la mosaïque du tabac et de la mosaïque latente, mais pour le virus de la tache annulaire l'absorption maximum est de 2600 Å. Ceci est peut-être dû à la teneur particulièrement élevée de ce virus en acide nucléique. Les acides nucléiques de ces trois virus montrent une absorption maximum à 2600 Å. Les constituants protéiques ont leur absorption maximum à 2800 Å. M. T. REGNIER.

Action spécifique de l'anhydride carbonique sur la courbe de dissociation de l'oxyhémoglobine ; HERMANN H. HUDOFFSKY B., NEITER H. et TRAVIA L. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **242**, 311-327). — L'action de CO_2 sur Hb, ou effet de Bohr, n'est pas seulement un effet de p_H, mais un effet déprimant propre à CO_2 ; formation de Hb-CO_2 (écarts des courbes de dissociation de HbO_2, à même p_H et teneur variable en tampon CO_2-CO_3HM, non explicables par effet de sel). J. LANGLOIS.

Recherches d'histophysique sur le corps thyroïde ; MANZINI C. et VERARDI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 35-37). — Dans la thyroïde normale, le point isoélectrique des noyaux cellulaires est de 2,60 (moyenne), celui du protoplasme de 4,40 et celui de la colloïde de 5,66. Dans le même organe en hypersécrétion, p_Hi du noyau est environ de 2,85, celui du cytoplasme de 5,00, celui de la colloïde de 5,77. J. ROCHE.

Recherches physicochimiques sur les mucines de l'appareil digestif. I. Leur point isoélectrique ; DOMINI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 138-140). — Les mucoprotéides des diverses régions du tube digestif du Porc ont un point isoélectrique de 3,94, sauf la mucine gastrique dont le p_Hi est égal à 3,69. — **II. Solubilité en fonction du p_H ;** ID (*Ibid.* p. 344-346). — Les mucoprotéides du tube digestif présentent une solubilité minima à un p_H correspondant à celui de leur point isoélectrique, soit 2,9 pour celle de la glande sous-maxillaire et environ 3,9 pour celles de l'œsophage, de l'estomac et de l'intestin. Il est toutefois possible que le mucus gastrique contienne un mélange de mucoprotéides. J. ROCHE.

Sur la valeur de la constante de dissociation de la seconde fonction de l'acide phosphorique et des facteurs qui l'influencent. I. Recherches expérimentales sur la constante de dissociation de l'acide phosphorique ; SHIMA K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29**, 121-146). — **II ;** ID. (*Ibid.*, 1939, **29**, 147-153). — La constante de dissociation apparente de la seconde valence acide de PO_4H_3 a été déterminée par mesure du p_H de mélanges équimoléculaires de phosphates alcalins primaire et secondaire. Elle est égale à 7,04 à 18°, valeur notablement inférieure à celle déterminée par E. J. Cohn. Cette valeur correspond à des phosphates secondaires en présence de primaires, à condition que la proportion de ces derniers ne soit ni dix fois plus forte ni dix fois plus faible que celle des phosphates secondaires. En présence de ClNa, ClK, Cl_2Mg ou SO_4Mg, la valeur de p_K diminue au fur et à mesure que la force ionique du milieu augmente (diminution de 0,35 moy. par 0,1 de force ionique), chaque ion ayant par ailleurs une influence particulière à cet égard. Dans l'urine humaine la valeur de p_K est de 6,4-6,6 à 37°. Elle diminue au fur et à mesure que la concentration en phosphates augmente. J. ROCHE.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Nécessité des glucides dans le travail musculaire ; MARGARIA A. et DORRI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13**, 1120-1121). — Un ensemble de recherches au cours desquelles on a mesuré pendant des périodes successives de travail plus ou moins intense le quotient respiratoire, la glycémie, le poids et N urinaire excrété a permis de démontrer qu'il ne peut y avoir travail sans combustion de glucides. Toutefois, la quantité de glucides consommée pour celui-ci n'est pas fonction de la glycémie ; elle est réglée par la grandeur des réserves glucidiques du sujet, mesurable par l'augmentation du quotient respiratoire au cours de périodes préliminaires de travail. La pénurie de glucides dans un organisme peut constituer une limite au travail musculaire. J. ROCHE.

Observations sur la consommation en oxygène du tissu musculaire en présence de petites quantités d'oxalate de sodium ; DOMINI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13**, 1168-1170). — Le diaphragme du Rat, *in vitro*, présente toujours une légère augmentation de sa consommation d'O_2 quand on ajoute au liquide de Ringer dans lequel il est plongé de l'oxalate de Na 0,01 *M*. Ce fait tient probablement à la combustion du radical oxalique, dont la participation au métabolisme intermédiaire doit être considérée comme possible. J. ROCHE.

Les éléments figurés du sang et l'érythrocytémie dans l'entraînement musculaire ; FORNAROLI P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **13**, 1186-1187). — Des Chiens d'une même portée ont été, les uns soumis à un entraînement musculaire intense pendant quatre mois, les autres élevés au chenil et l'on a étudié leur hémoglobinémie, leur taux sanguin d'érythrocytes et de réticulocytes. Chez les animaux au repos, aucune modification des éléments figurés du sang. Chez les Chiens à l'entraînement, l'hémoglobinémie ne varie pas, mais le taux des érythrocytes augmente fortement en huit semaines, de même celui des réticulocytes. Postérieurement, retour au taux normal de la réticulocytémie et maintien d'une érythrocytémie élevée. Une forte activité musculaire provoquerait une accélération du renouvellement physiologique des hématies avec mise en circulation de globules jeunes n'ayant pas terminé leur évolution. J. ROCHE.

Abaissement du quotient respiratoire dans l'hypoglycémie insulinique ; GERIODA F. et MESSINA R. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13**, 1148-1150). — L'administration d'insuline à l'Homme provoque une forte diminution de la consommation d'O_2 et une chute de la valeur du quotient respiratoire à 0,70 environ. Ce fait ne peut être expliqué par une augmentation de la combustion des glucides sous l'action de l'hormone. J. ROCHE.

Composition chimique du liquide des kystes ovariens : STOLFI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 657-659).

L'ossification hétérotopique d'un greffon de

muqueuse des voies urinaires est-elle due au fait que celle-ci élabore une phosphatase du type osseux? Romano S. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 456-459). — L'épithélium vésical du Lapin tiendrait son aptitude particulière à donner des ossifications hétérotopiques par greffe de sa richesse en phosphatase. Il contient en effet un enzyme de ce type, analogue, sinon identique à celui des os d'animaux en croissance et caractérisé par un p_H optimum de 9,0, par son activation en présence de sels de Mg et son inactivation plus ou moins grande par les fluorures et les oxalates. Toutefois la présence des phosphatases dans l'épithélium vésical n'explique pas l'aptitude des greffes de ce tissu à fixer le phosphate tricalcique. J. ROCHE.

Contribution à l'étude du mécanisme de l'excrétion des lipides à travers la muqueuse intestinale; Liguori G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 445-446). — L'injection de cortine à des Chiens porteurs d'une anse intestinale isolée en fistule de Thiry-Vella provoque une augmentation notable de l'excrétion intestinale de lipides (non fractionnés dans les expériences). J. ROCHE.

L'action de l'acide nicotinique sur le chimisme gastrique; Malaguzzi-Valeri C. et Paterno P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 377-378). — L'acide nicotinique présente une action excitatrice de la sécrétion gastrique comparable à celle de l'histamine chez l'Homme. J. ROCHE.

L'ostéotropisme des agents médicamenteux. IV. Recherches in vitro sur la fixation de l'anion fluorhydrique. V. Recherches in vitro sur la fixation de l'anion oxalique; Ercoli N. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 15-17). — Les anions $(COOH)_2^{--}$ et F^- mis en présence de $(PO_4)_2Ca_3$ ou de poudres d'os sont fixés par eux avec mise en liberté d'une quantité équivalente d'ions PO_4'''. Il est probable que la présence des premiers dans les os relève de ce mécanisme. J. ROCHE.

La céphaline au cours de la coagulation du sang; Michimoto H. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **30**, 147-154). — Parmi les céphalines des tissus animaux favorisant la coagulation du sang, celles contenant des acides gras polyéthyléniques sont les plus actives. Le sang et le cœur sont relativement plus riches en ces corps que les autres tissus. J. ROCHE.

Sur l'influence de l'alimentation sur les oxydations dans les organismes; Sendju Y. et Sikuma K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29**, 179-184). — L'administration au Chien de benzaldéhyde ou d'acide β-phénylpropionique provoque une excrétion d'un surplus d'acide hippurique et de benzamide si les animaux reçoivent en abondance un régime mixte ou dépourvu de glucides. A l'inanition, les animaux excrètent en outre de l'acide benzoïque. Les quantités de ces divers corps présentes dans l'urine sont telles que l'on doit admettre que ni le jeûne ni les modifications de la composition des aliments n'exercent une influence marquée sur l'aptitude de l'organisme à oxyder les produits administrés, mais que l'inanition s'oppose à la conjugaison de l'acide benzoïque avec le glycocolle. J. ROCHE.

L'influence de l'extrait de foie sur la consommation en oxygène des érythrocytes des mammifères. I. Propriétés des constituants du système; Overbeek G. A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 1018-1032). — Différents aspects de la réaction de Michaelis et Salomon (augmentation de la consommation en O_2 des érythrocytes des mammifères après l'addition d'extrait de foie) ont été étudiés et comparés avec la respiration des érythrocytes en présence de bleu de méthylène. Un certain nombre de faits importants ont été recueillis. Chacun des constituants individuels du système peut devenir un facteur de limitation en augmentant la concentration des autres constituants. Dans la respiration en présence de bleu de méthylène, les deux constituants sont des facteurs de limitation à toutes les concentrations. Les érythrocytes de l'Homme et du Lapin réagissent avec l'extrait de foie; ceux du Porc réagissent quelquefois, mais ceux du Rat ne réagissent jamais. On a pu mettre en évidence une relation entre cette réactivité et la teneur en catalase du sang. On n'observe aucune différence dans le comportement des érythrocytes du Lapin et du Rat avec le bleu de méthylène comme activateur. En contradiction avec la littérature courante, les érythrocytes de malades atteints d'anémie pernicieuse n'ont pas donné de réaction anormale. Les érythrocytes hémolysés ne renfermant pas de débris de cellules réagissent comme une suspension d'érythrocytes, pourvu que la concentration en hémoglobine soit à peu près la même. Le bleu de méthylène n'augmente pas la consommation en O_2 des érythrocytes hémolysés. Le principe actif de l'extrait de foie est thermolabile et est détruit par irradiation par la lumière ultra-violette. Les préparations antianémiques de foie sont inactives. Le quotient respiratoire de la réaction a été déterminé et trouvé égal à 0,9 environ, ce qui permet de supposer une oxydation possible des glucides. — **II. Influence du cyanure et des narcotiques;** (*Ibid.*, p. 1033-1039). — La respiration en présence d'extrait de foie est nettement inhibée par 12,5 γ de CNK par cm^3. Cet effet, produit par une aussi faible dose de CNK, peut être considéré comme une inhibition spécifique d'un processus fermentatif. Le système dépourvu de cellules : érythrocytes hémolysés-extrait de foie est inhibé de la même façon. La respiration en présence de bleu de méthylène ne peut être inhibée que par une dose d'au moins 200 γ par cm^3 de CNK; cet effet doit être considéré comme non spécifique. Les narcotiques tels que les phényl- et éthyluréthanes ne produisent qu'une faible inhibition de la respiration en présence d'extrait de foie, qu'il s'agisse des érythrocytes intacts ou des érythrocytes hémolysés. De ce fait, on peut donc conclure ou que des déshydrogénases n'entrent en jeu que dans une petite partie de la réaction, ou qu'une déshydrogénase non inhibée par ces narcotiques est présente dans le système. En milieu anaérobique, le système érythrocytes-extrait de foie ne décolore pas le bleu de méthylène. Par conséquent, il ne renferme pas de déshydrogénases qui ne seraient pas inhibées par les narcotiques. La respiration en présence de bleu de méthylène est fortement inhibée par les phényl- et éthyluréthanes. (Anglais.) M. MARQUIS.

Sur l'importance biochimique des acides gras non saturés; Skraup S., Strieck F. et Schorn J. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 1-18). — Les acides gras non saturés constituent des excitants de l'utilisation des acides gras saturés par l'organisme animal. En effet, alors que l'ingestion par le Chien de divers corps de cette dernière série ou de leurs glycérides ne provoque pas de modification du quotient respiratoire, l'adjonction à ceux-ci d'acides non saturés (oléique, linoléique, nonadécénoïque, etc.) est suivie d'un abaissement du quotient respiratoire traduisant leur combustion. De même l'ingestion par le Rat de glycérides saturés (undécanique, stéarique, etc.) ne provoque aucune augmentation de poids, l'adjonction de trioléide ou d'huile d'olive permettant par contre la formation de graisse de dépôt aux dépens des glycérides saturés. J. ROCHE.

Influence du chlorure de sodium sur l'absorp-

tion du glucose par l'intestin des Rats empoisonnés par l'iodacétate; Laszt L. (*Nature*, 1939, **144,** 244). — ClNa administré à des Rats par injection sous-cutanée supprime l'effet inhibiteur de l'iodacétate sur l'absorption du glucose. L'effet toxique général de l'iodacétate est neutralisé. J. LENOIR.

La libération du potassium par l'acétylcholine dans le système nerveux central; Dulière W. et Loewi O. (*Nature*, 1939, **144,** 244). — Cherchant à expliquer la similitude d'action physiologique de K et de l'acétylcholine, on a pensé que cette dernière pouvait agir par libération du K existant à l'état combiné dans les muscles ou les centres nerveux. L'expérience montre que, dans le système nerveux central, la teneur en K libre est nettement augmentée (de 23 0/0 en moyenne) par l'acétylcholine, à condition d'ajouter préalablement de l'ésérine. L'atropine inhibe cette action. J. LENOIR.

Rôle de la choline du régime alimentaire dans la production de la « neurohumeur »; Solandt D. Y. et Best C. H. (*Nature*, 1939, **144,** 376). — Par des expériences effectuées sur des Rats, on montre qu'un régime pauvre en choline diminue l'activité vagale; on peut y remédier plus ou moins par injection intraveineuse de choline. Il semble donc qu'un manque de choline a pour effet de réduire, aux extrémités des nerfs, la production de l'acétylcholine (neurohumeur). J. LENOIR.

Variation du pouvoir inhibiteur d'hydrocarbures carcinogènes, selon le solvant; Morelli E. et Dansi A. (*Nature*, 1939, **143,** 1021). — Le pouvoir inhibiteur de certains hydrocarbures sur des tumeurs transmissibles diminue ou disparaît si l'hydrocarbure est injecté en solution dans une graisse extraite d'un animal de la même espèce que l'animal inoculé. A. LAVASTE.

Influence des lactates sur l'absorption intestinale du glucose chez des Rats ayant subi l'adrénalectomie; Last L. (*Nature*, 1939, **143,** 984). — Le lactate de Na rétablit l'absorption intestinale du glucose et la ramène sensiblement à sa valeur normale en agissant de la même façon que le pyruvate. A. LAVASTE.

PRINCIPES IMMÉDIATS

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Recherches sur les glucides. XLII. La mucine maxillaire sublinguale. XLIII. Le troisième glucide. XLIV. Quelques constantes physico-chimiques; Tanabe Y. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 377-380, 388-390). — Isolement, à partir de la mucine, d'un oside constitué par 2 mol. de mannose et 1 mol. de glucosamine et correspondant au « glucide II » de Blix. En dehors de ce corps et de la mucoïtine, la mucine renferme un troisième oside dont la constitution n'a pas pu être précisée. Ce dernier contient 25 0/0 de glucosamine, du galactose (0,2 mol. par mol. d'hexosamine) et des groupements acétylés (1 par 2 mol. d'hexosamine). La mucine présente $[\alpha]_D = -20°,2$ et une réfraction spécifique de 0°,264 à 24° et à $p_H = 8,16$. J. ROCHE.

Recherches biochimiques sur les glucides, XLV. « Mucoïde sublingual » et mucine salivaire artificielle; Tanabe Y. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **30,** 11-18). — Id. **XLVI. La mucine du cordon ombilical;** Suzuki M. (*Ibid.*, p. 19-22). — Id. **XLVII. Les polyosides du cordon ombilical;** Suzuki M. (*Ibid.*, p. 24-28). — Id. **XLVIII. Dosage du sucre sanguin libre en présence d'un aminoglucide;** Yoshitake M. (*Ibid.*, p. 29-32). — Isolement, à partir de la glande subliguale de Taureau, d'un glucoprotéide (« mucoïde sublingual ») dont le groupement prosthétique glucidique est identique à celui de la mucine sublinguale. Ce mucoïde se combine à la gélatine pour donner naissance à un produit identique par ses propriétés physiques à la mucine salivaire. Quant à la mucine du cordon ombilical, elle contient de la mucoïtine comme unique glucide, mais il existe dans le même organe des polyosides libres voisins du glucan et de la chitine. Le dosage du glucose dans un milieu contenant un aminohexose (glucosamine), peut être pratiqué dans le sang où des milieux protéiques en déprotéidisant ceux-ci par le réactif mercurocadmique de Dumazert, qui précipite la glucosamine. J. ROCHE.

La nature du résidu glucidique dans l'ovomucoïde, le constituant glucosamine; Stacey M. et Woolley J. M. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 184-191). — Par un traitement convenable à la baryte, l'ovomucoïde perd son constituant polypeptide et donne un résidu glucidique contenant de la glucosamine, du mannose et du galactose. Par hydrolyse du produit résiduel acétylé et méthylé on a obtenu de l'acétamido-2-triméthyl-3.4.6-α-méthylglucoside, avec du mannose partiellement méthylé et des composés du galactose. Il semble que la majeure partie de la glucosamide méthylée constitue des groupes terminaux liés glucosidiquement au reste de la molécule. La méthylation directe de l'ovomucoïde indique que, au moins en partie, les groupes NH_2 de ces restes glucosamine, méthylés et liés glucosidiquement, sont acétylés. P. CARRÉ.

Un polyholoside dans des tumeurs dues au virus du leucosis et du sarcome des Poules; Kabat E. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 143-147). — L'apparence mucoïde de la tumeur et la viscosité du contenu liquidien sont dues à un polyholoside. Si le pouvoir rotatoire est dissemblable, les propriétés chimiques sont voisines de celles trouvées pour le polyholoside extrait de sources variées: humeur vitrée, gelée de Wharton du cordon ombilical, liquide synovial. M. T. REGNIER.

LIPIDES-STEROLS ET DÉRIVÉS.

Sur les acides gras non saturés des phosphatides des tumeurs; Sueyoshi Y. et Miura K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 481-486). — Les acides gras totaux des phosphatides du sarcome expérimental du Lapin sont relativement plus riches en constituants monoéthyléniques et plus riches en diéthyléniques que ceux du muscle normal. Dans le myome utérin, les acides monoéthyléniques sont plus abondants que dans le muscle utérin normal, tandis que l'on note l'inverse pour les diéthyléniques. Il est donc probable que les tumeurs sont moins riches en acide linoléique et plus en acide oléique que les tissus normaux. J. ROCHE.

Sur une méthode de séparation quantitative des acides gras non saturés contenus dans les glycérides et les phosphatides; Miura K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 467-479). — Méthode basée sur la transformation des acides non saturés en leurs dérivés complètement bromés et sur la séparation des produits di-, tétra-, hexa- et « poly »-bromés grâce à leurs différences de solubilité dans divers solvants organiques. J. ROCHE.

Sur les lipides de Bacillus typhi murium; Asaki S. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 13-20). — L'extrait éthéré du B. typhi murium est presque exclusivement constitué par des acides gras libres, provenant sans doute de glycérides hydrolysés au cours du traitement subi par les bactéries. 51,0 0/0 d'acides solides et 46,4 0/0 d'acides liquides ont été

isolés. Parmi les premiers, on trouve les acides palmitique, myristique, laurique et, parmi les seconds, les acides oléique et palmitoléique. Absence d'acides stéarique et linoléique. J. ROCHE.

Isolement de l'acide choléique de la bile de Chien; SABA G. (*J. Biochem. Japon*, 1939. **30,** 55-60). — Les acides désoxycholique et margarique ont été isolés de la bile du Chien, ces deux corps étant combinés dans la proportion de 1/20. J. ROCHE.

Sur la bile de Dasyatis Akajei et la constitution du scymnol; ASHIKARI H. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 319-324). — Il est probable que le scymnol contient un cycle oxydique entre C_{24} et C_{25} et que sa constitution est celle du 3.7.13-trioxy-24.25-oxydepseudocholestanol. On a pu en effet préparer l'acide cholalique à partir du scymnol, ce qui n'est théoriquement possible que si le cycle oxydique occupe cette position sur la chaîne latérale en C_8 de la molécule. J. ROCHE.

Contribution à l'étude de la bile de Poisson. Sur la présence de l'acide cholique et d'un acide biliaire de formule $C_{27}H_{46}O_6$ ou $C_{28}H_{48}O_6$ dans la bile des Requins; OHTA K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 241-245). — Isolement de ces corps à l'état cristallissé. J. ROCHE.

Contribution à l'étude de la bile des carnivores. La bile de Nyctereutes viverrinus et de Martes melampus melampus; OHTA K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 31-34). — Présence dans la bile de ces deux animaux des acides cholalique et désoxycholique couplés avec la taurine, comme chez le Chien et le Renard. — **La bile de Lutra, de Vulpes pecculiosus Kishida et de Mustela Itali;** ID. (*Ibid.*, p. 35-40). — Présence des acides cholalique et désoxycholique, ce dernier en quantité moindre. J. ROCHE.

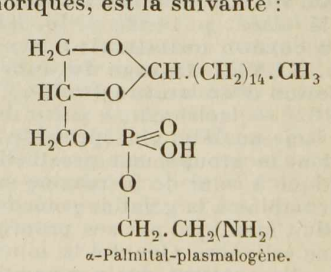
Sur la transformation de l'acide hyodésoxycholique en bisnorhyodésoxycholique et en 6-oxypregnanol-3-one-20; KIMURA T. et SUGIYAMA G. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 409-419). — **Sur la dégradation de l'acide désoxycholique en dicétone $C_{19}H_{32}O_3$ et en 22-méthyl-3.12-dicétonorcholène-(20);** KAZUNO T. et SHIMIZU T. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 421-433).

Formation de l'acide 7-oxy-3.12-dicétocholanique à partir de l'acide déhydrocholique par B. proteus; MORI T. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 87-90). — Isolement du produit formé à l'état pur et sous forme d'ester méthylique. J. ROCHE.

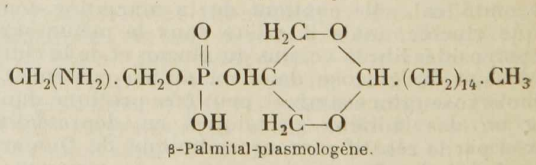
Sur la présence de l'acide anthropodésoxycholique dans la bile du Porc; IDO T. et SAKURAI R. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 51-55). — Isolement de cet acide à l'état de sel de Ba pur. J. ROCHE.

Sur les méthoxydations dans l'organisme animal; KUHN R. et LÖW I. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 182-193). — Les acides polyènes carboniques (H_3C-$(CH=CH)_n$ — COOH) ingérés par le Chien ou le Lapin se transforment en dérivés dicarboniques (HOOC-$(CH=CH)_n$-COOH) avec un rendement beaucoup plus grand quand on les administre à l'état d'amide que si les animaux les reçoivent sous forme d'acide libre. Aussi peut-on se demander dans quelle mesure l'ω-oxydation des acides gras dans les organismes n'est pas généralement favorisée par leur transformation préalable en amides. L'expérience a montré qu'il n'en était pas ainsi dans le cas des acides gras saturés, car les amides des acides capronique, laurique et palmitique, l'anilide laurique, la caprinylalanine ingérés par le Lapin ne sont pas rejetés à l'état ω-oxydés. De même l'amide de l'α.β-hexénoïque, du β.γ-hexénoïque et de l'octadiène-3.5-oïque. En revanche, une proportion assez élevée des dérivés méthyles suivants : amides β-méthyl, β-propylacrylique, *p*-xylène, durol, acides 4.5-diméthyl-2-acétylsalicylique, 2.5-diméthylfuran, 5-méthylfurfurol, est rejetée sous forme de dérivé d'oxydation (respectivement : *l*-amide de l'acide 2-méthylbutène-(1.2)-1.4-dicarbonique, acide *p*-tolylique, acides durylique et diméthyltéréphtalique, acide 4.5-diméthylsalicylique, acide 5-méthylpyromucique), après leur ingestion par le Lapin. Il est donc certain que la méthylation des acides organiques étudiés favorise leur dégradation par voie oxydative dans l'organisme animal, surtout quand celle-ci s'opère sur un atome de C en extrêmité de chaîne (groupement CH_3 en chaîne latérale dans les corps cycliques et C en ω dans les corps acycliques). J. ROCHE.

Sur le plasmalogène. IV, Un groupe de phosphatides d'un type nouveau, les acétalphosphatides; FEULSEN R. et BERSIN T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 217-245). — Isolement et description de la constitution du plasmalogène, phosphatide d'un type nouveau présent dans les tissus animaux et caractérisé par la combinaison à l'acide glycérophosphorique d'un aldéhyde d'acide gras par une liaison acétalique. Le produit isolé (palmital-plasmalogène) est constitué par la condensation d'une molécule d'aldéhyde palmitique formant un acétal avec 1 molécule d'acide α ou β-glycérophosphorique dont une fonction acide estérifie 1 molécule de colamine. On a pu le dédoubler d'une part en ester colaminique des acides glycérophosphorique et palmital et, d'autre part, en colamine et acide plasmalogénique (acétal des acides glycérophosphoriques et du palmital). Ses sels alcalins sont hydrosolubles, comme ceux du phosphatide non azoté de Chibnall et Channon, ce qui permet de le séparer, de même que sa forte solubilité dans C_6H_6 chaud et sa faible solubilité dans le milieu froid. Il existe dans les tissus animaux d'autres plasmalogènes dans lesquels le palmital est remplacé par d'autres acides gras, entre autres le stéaral. La formule des deux palmitalplasmalogènes des tissus, contenant respectivement les acides α et β-glycérophosphoriques, est la suivante :



α-Palmital-plasmalogène.



β-Palmital-plasmologène.

Elle est caractérisée par la présence d'une liaison acétalique, laquelle n'avait pas été jusqu'ici rencontrée dans un constituant protoplasmique. J. ROCHE.

Formation d'acide β-3-oxy-6-cétoallocholanique à partir de l'acide 3.6-dicétocholanique par le Crapaud et de l'acide α-3-oxy-6-cétocholanique par le Lapin; TUKAMOTO M. (*Z Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 210-216). — Isolement en substance des deux acides biliaires formés. Les faits observés établissent

que l'organisme animal réalise non seulement l'épimérisation du groupe OH- fixé au C en position 3 dans les acides biliaires, mais aussi la transformation de l'acide cholanique en allocholalique et la réaction inverse. J. ROCHE.

Dépôt et utilisation d'acides gras à faible poids moléculaire, et analyse des acides gras de l'huile de noix de coco ; LONGENECKER H. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 167-177). — Il est de notion courante que les acides gras ayant moins de 10 atomes de carbone, s'ils sont absorbés par le Rat, ne se retrouvent pas dans la graisse de son organisme. Des Rats mâles, nourris pendant quatorze jours (après une période de jeûne) avec un régime riche en huile de noix de coco, retiennent 14,2 0/0 du poids corporel, de graisse dont 72,5 0/0 d'acide gras saturés (acide laurique 31,8, myristique 18,1 et palmitique 18,6). Après une période d'inanition, 37,3 0/0 des acides gras disparaissent alors qu'il y a diminution de 15 0/0 du poids total. Dans cette période 53,1 0/0 de la quantité initiale d'acide laurique et seulement 19,1 0/0 d'acide oléique ont disparu. Si l'inanition se prolonge, il y a perte de 30 0/0 du poids corporel et 63,7 0/0 des acides gras initiaux ont été utilisés. Il y a là encore surtout utilisation de l'acide laurique : 74,4 0/0 pour 46 0/0 d'acide oléique. Ceci montre qu'il y a de préférence utilisation des acides gras à faible poids moléculaire. L'huile de noix de coco renferme les pourcentages suivants d'acides gras : caproïque 0,8 ; caprylique 5,4 ; caprique 8,4 ; laurique 45,4 ; myristique 18 ; palmitique 10,5 ; stéarique 2,3 ; arachidique 0,4 ; hexadecenoïque 1,3 ; oléique 7,5 ; linoléique : traces. M. T. REGNIER.

Sur l'existence, dans les bacilles tuberculeux, d'acides phosphatidiques complexes constitués par l'acide glycérophosphorique lié par estérification, d'une part à des acides gras, et d'autre part à des polyalcools non azotés; MACHEBŒUF M. et FAURE M. (*C. R.*, 1939, **209,** 700-702). — Les phosphatides contenus dans la fraction lipidique insoluble dans l'acétone chaude qu'on peut séparer des lipides du bacille tuberculeux sont des acides phosphatidiques à l'état de sels de Na, Ca, Mg. Soumis à l'hydrolyse sulfurique, ils donnent de l'acide glycérophosphorique avec des oses et de l'inositol. L'hydrolyse barytique conduit à des osides non réducteurs. Le Bacille tuberculeux renferme donc des acides glycérophosphatidiques complexes, responsables probablement de l'activité haptène de fixation de l'alexine que présentent ses lipides. Y. MENAGER.

La graisse de Crabe des îles Seychelles; HILDITCH T. P. et NUERTI K. S. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58,** 351-353). — Cette graisse renferme (en mol. 0/0) : acides octanoïque (1,5), décanoïque (5,3), laurique (47,5), myristique (19), palmitique (13,1), stéarique (1,7), tétradécénoïque (0,7), hexadécénoïque (2,2), oléique (5,3), linoléique (1,5), acides non-saturés en CO_{20-22} (2,2 0/0). Cette composition, inhabituelle pour une graisse d'animal marin, est expliquée par le fait que ce Crabe se nourrit de noix de coco. L. SAUVE.

Examen des matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes à Armant; HULDITCH T. P. (*Analyst*, 1939, **64,** 867-870). — Fractionnement de l'échantillon (500 g.) en deux portions, l'une soluble dans l'éther de pétrole, l'autre insoluble. La partie soluble renfermait 37 0/0 d'acide palmitique et 57 0/0 d'acide stéarique. L'hydrolyse de la partie insoluble conduisit aux acides : myristique 10 0/0, palmitique 50 0/0, stéarique 40 0/0. Il s'agit probablement d'un dépôt de matières grasses d'origine animale (bœuf, mouton ou chèvre). P. CHABRIER.

Nouvelles synthèses dans la série des stérols; ERART G., RUSHIG H. et AUMULLER W. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52,** 363-366). — Description de nouvelles méthodes de synthèse dans la série des hormones sexuelles et des glandes surrénales. A. LAVASTE.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Propriétés et produits d'hydrolyse de l'acide nucléique du virus de la mosaïque du Tabac; LORING H. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 251-258). — Tout le phosphore du virus existe probablement à l'état d'acide nucléique. L'acide nucléique purifié, extrait du virus, montre les mêmes solubilités et les mêmes propriétés générales que l'acide nucléique de la levure. M. T. REGNIER.

L'acide glutamique dans les tumeurs malignes; GRAFF S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 13-17). — L'auteur, contrairement à ce que faisaient prévoir les travaux de Kogl et Erxleben (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258,** 57), isole à partir de six tumeurs malignes l'acide *l*(+)-glutamique mais ne retrouve pas l'acide glutamique racémique. M. T. REGNIER.

La configuration des acides glutamique et aspartique des bactéries pathogènes (Phytomonas tumefaciens et Corynebacterium diphteriae) ; CHARGAFF E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 29-33). — *Phytomonas tumefaciens* renferme 1,6 0/0 de son poids sec d'acide glutamique et 2,8 0/0 d'acide aspartique. *Corynebacterium diphtheriae* a une teneur respective de 3 et 3,9 0/0. Les deux aminoacides ont la configuration normale *l*(+). Il n'a pas été trouvé de forme *d* (—). M. T. REGNIER.

Conversion de la méthionine en cystine. Expériences avec le soufre radioactif; TARVER H. et SCHMIDT C. L. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 67-80). — La cystine obtenue à partir de Rats ayant reçu *per os* de la méthionine contenant S radioactif est radioactive. Si c'est sous forme de SO_4Na_2 que S_{35} a été administré, la cystéine retrouvée n'est pas radioactive. La conversion de la méthionine en cystine doit se faire par déméthylation et perte d'un C de la chaîne. M. T. REGNIER.

La décomposition de la cystéine en solution aqueuse; ROUTH J. I. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 297-304). — Dans l'air ou sous azote, l'ébullition d'une solution à 1 0/00 de cystéine dans l'eau distillée donne naissance à de la cystine, à SH_2, à NH_3 et à des produits de décomposition. La nature acide de ces produits est prouvée par une diminution du p_H des solutions, diminution qui s'accentue avec la durée d'ébullition. Les produits de décomposition peuvent être comparés à R-SOH et R-SO_2H. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus lors de l'ébullition de solution de cystine qui produit de la cystéine, SH_2 et S ; N étant alors stable. M. T. REGNIER.

Sur la préparation et la nature de l'acide nucléique des moisissures; AKASI S. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 21-29). — On a isolé de *Penicillium glaucum*, par la méthode de Clarke et Schryver (*Biochem. J.*, 1917, **11,** 319), un acide nucléique identique à celui de la levure. Le rendement de l'extraction est de 0,9 0/0. J. ROCHE.

La créatine, produit de méthylation; KELLY C. J. et BEARD H. H. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 155-166). — Ensemble d'expériences basées sur l'injection à des Rats de produits contenant des groupements -CH_3 afin d'étudier leur action sur la production de créatine. La formation et l'excrétion de ce corps est accrue par injection de divers produits méthylés à N (méthylamine, méthylurée, prostigmimemécolyl, caféine) ou autres (méthanol, méthylamines, glycocolle,

acide glycolique et paraformaldéhyde). L'excrétion de la créatine préformée n'est pas modifiée par administration de ces corps, parmi lesquels la méthylurée et le glycocolle sont les plus actifs. Le glycocolle est transformé par désamination en acide glycolique, lequel sert normalement d'agent de méthylation de la glycocyamine dans la synthèse de la créatine sur l'organisme animal. J. ROCHE.

L'arginine, substance mère unique de l'urée chez les Oiseaux; CLEMENTI A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13**, 1099-1100). — Tous les organes et tissus des Oiseaux sont inaptes à transformer en urée N purique, ammoniacal ou aminé, mais ils peuvent produire de l'urée par hydrolyse de l'arginine. Cette réaction doit être considérée comme donnant seule naissance à de l'urée chez les Oiseaux. J. ROCHE.

Nouvelle démonstration de la formation exclusive de l'urée à partir de l'arginine chez les Oiseaux; CLEMENTI A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 570-572). — Nouvelles données complétant les expériences antérieures de l'auteur sur l'origine exclusivement arginique de l'urée chez les Oiseaux. Des Poules et des Pigeons ont été soumis à un régime dépourvu de protéides jusqu'à l'établissement du minimum d'excrétion azotée. On leur administre alors $CO_3(NH_4)_2$, de l'acide nucléique, divers acides aminés (lysine, histidine, tryptophane, cystine, acide aspartique, acide glutamique, leucine, alanine, glycocolle). Aucun de ces corps ne provoque une augmentation de l'excrétion d'urée, mais l'administration d'arginine est suivie d'une élimination uréique importante. J. ROCHE.

Elimination urinaire de triméthylamine au cours du jeûne; CHIANCONE F. M. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 560-651). — Le Rat élimine régulièrement la triméthylamine par l'urine, l'excrétion de ce produit augmentant au cours du jeûne. J. ROCHE.

Nouvelles recherches sur la formation de l'acide xanthurénique aux dépens du tryptophane chez les animaux; CHIANCONE F. M. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 561-562). — Le Cobaye et le Rat produisent de l'acide xanthurénique aux dépens du tryptophane alimentaire beaucoup plus facilement que la Souris. J. ROCHE.

Recherches sur le mécanisme de formation de la créatine. II. La production de créatine à partir de dérivés guanidiques et l'importance de l'acide guanidomalonique; SHIBUYA S. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29**, 339-360 — Important ensemble d'expériences instituées en vue d'élucider le problème de l'origine des corps créatiniques. Les recherches décrites sont basées sur la perfusion de foie de Lapin par des liquides contenant un des précurseurs éventuels de ces corps ou sur la macération de coupes du même organe dans des solutions de même compostion, ou encore sur l'administration de divers produits à des Lapins dont on étudie la créatinurie et la créatininurie. En aucun cas il n'a été possible de mettre en évidence la formation de corps créatiniques à partir d'arginine et l'hypothèse la plus vraisemblable sur l'origine de ceux-ci est leur formation à partir de glycocyamine. Ce corps pourrait se former par deux voies, l'une permettant de le faire dériver de tous les acides α-aminés, l'autre uniquement du glycocolle. Ces deux voies comportent nécessairement la création d'un groupement guanidique sur la fonction $-NH_2$ de l'acide aminé. Dans le cas du glycocolle, l'acide guanidineacétique se formerait directement, tandis qu'à partir des autres acides aminés H_2N-(R)CH-COOH, la glycocyamine aurait pour précurseur l'acide guanidomalonique

$(NH_2)C(:NH)NH(COOH)CH-COOH$.

Le problème de la formation du groupement guanidique dans les organismes demeure entier. Il est peu probable que le glycocolle fixe ce groupement préformé, mais celui-ci prend naissance à partir de CO_2 et NH_3 ou de CO-NH ou encore de cyanamide en présence de NH_3. L'urée ne peut pas être considérée comme un précurseur du groupement guanidique dans les organismes. Malgré le caractère négatif de nombreuses expériences sur le mécanisme de la formation de la glycocyamine, ce travail n'en est pas moins important, car il apporte la preuve de la formation de corps créatiniques *in vitro* à partir de la glycocyamine. Comme par ailleurs, l'acide guanidomalonique n'est pas créatinogène dans les mêmes conditions, il est probable que la glycocyamine formée directement à partir du glycocolle est le précurseur naturel de la créatine. J. ROCHE.

Sur la formation de cadavérine à partir de d-lysine par Bacillus lactis aerogenes; HIRAI K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29**, 435-438). — Isolement de la cadavérine à l'état de chlorurate et de chloroplatinate purs. J. ROCHE.

Sur les constituants azotés des muscles et de la muqueuse du duodénum et du gros intestin; RI K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29**, 265-283). — Ensemble de données analytiques sur la composition en acides aminés des divers constituants anatomiques des tuniques de l'intestin du Lapin. Variations de composition notables des mêmes formations histologiques suivant la région de l'intestin étudiée. J. ROCHE.

La constitution des purine-nucléosides : acide riboside-urique; FALCONER R. et GULLAND J. M. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1369-1371). — L'*acide riboside-urique* $C_{10}H_{12}O_7N_4$, retiré du sang par Newton et Benedict (*J. biol. Chem.*, 1922, **54**, 595), a aussi été isolé du foie; il cristallise en aiguilles ou en tables rectangulaires, infusibles à température élevée, $\alpha_D^{20} = -40°,6$ dans HONa 0,1 N ($c = 1,13$). La comparaison du spectre d'absorption ultra-violet de ce riboside avec ceux des acides méthyl-1-, 3-, 7- et 9-uriques montre que le radical ribose est fixé en 9 sur l'acide urique. P. CARRÉ.

Sur la présence d'histamine dans l'urine; ABKERMANN D. et FUCHS H. G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 32-34). — L'urine humaine contient de l'histamine au taux moyen de 10 γ p. 1000 cm³. L'histamine a été isolée à l'état pur. J. ROCHE.

Préparation de la thyroxine, de la monoiodotyrosine et de la diiodotyrosine à partir de protéides iodés; LUDWIG W. et VON MUTZENBECHER P. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258**, 195-211). — La caséine et, à un degré moindre, divers autres protéides fixent I_2 à 37° en solution faiblement alcaline (CO_3NaH) en donnant naissance à une substance contenant environ 8,5 0/0 I, dépourvue d'activité physiologique. Ce produit iodé hydrolysé par $(OH)_2Ba$ se décompose en diverses fractions dont une présente les mêmes propriétés que les préparations thyroïdiennes; toutefois celle-ci est notablement plus active à égalité de teneur en I, thyroglobulinique. La fraction possédant ces propriétés, hydrolysée par HONa à 0,1 0/0, donne naissance à de la thyroxine, identique au produit de spectre (comp. élem. forme crist. F, spectre), On a isolé des eaux-mères de la di- et de la monoiodotyrosine, que l'on a transformée en tyrosine par hydrogénation et en diiodotyrosine par fixation d'I. Il est possible que ce dérivé monoiodé soit un précurseur physiologique de la diiodotyrosine. Sans que le mécanisme de la formation de la thyroxine dans la molécule de caséine ait pu être élucidé, il est très probable que l'hormone prend nais-

sance à partir de la condensation d'une molécule de diiodotyrosine avec un cycle phénolique provenant d'une molécule de tyrosine oxydée par I_2.

J. ROCHE.

Sur le comportement des acides aminés substitués à N dans l'organisme animal. III. La O.N-diméthyltyrosine dans les organismes du Lapin et du Chien ; TSAI-SEI TO (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 175-180). — Après ingestion de *d.l*-O.N-diméthyltyrosine, le Lapin rejette par l'urine de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique, lequel est le produit de désamination du corps ingéré. Il n'est toutefois pas possible de préciser si le corps excrété dérive ou non de la *p*-méthoxyphénylalanine primitivement formée. La *d.l*-O.N-diméthyltyrosine administrée est en grande partie dégradée asymétriquement, le dérivé *l*- étant la source d'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique, lequel se forme également aux dépens du dérivé *p*-. Le Chien rejette la *d.l*-O.N-diméthyltyrosine sans la métaboliser.

J. ROCHE.

L'isolement de protéides cristallisés à partir du muscle de Lapin ; BARANOWSKI T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 43-55). — Isolement du mélange des protéides solubles du muscle de Lapin de deux protéides cristallisés, les myogènes A et B, dont on décrit la préparation et les propriétés. Ces protéides, se rapprochant à de nombreux égards du myogène classique ont été obtenus par fractionnement à $SO_4(NH_4)_2$ de l'extrait aqueux de muscle à 0°, dans des conditions décrites. J. ROCHE.

La xanthine constituant des ailes des Catopsilia ; PURRMANN R. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 105-108). — Isolement à l'état pur de xanthine à partir des ailes de *Catopsilia argante*, de *C. rurina* et de *C. statira*. J. ROCHE.

La préparation de la thyroxine à partir de la caséine traitée par l'iode ; HARINGTON C. R. et PITT RIVERS R. V. (*Nature*, 1939, **144,** 205). — On vérifie que le traitement de la caséine par l'iode, avec hydrolyse consécutive par $(OH)_2Ba$, selon les indications de Ludwig et Mutzenbecher, donne un produit physiologiquement actif contenant de la thyroxine. Hypothèses sur le mécanisme de formation de la thyroxine. L'iode doit agir à la fois comme substituant et comme oxydant. Il y a peut-être, comme dans la synthèse biologique, formation intermédiaire de diiodotyrosine. J. LENOIR.

PIGMENTS.

Sur le pigment des piquants d'Oursin (Paracentrotus lividus) ; MUSAJO L. et MINCHILLI M. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 621-622). — Le pigment des piquants d'Oursin a été purifié par chromatographie. Il présente un spectre d'absorption à une bande dont le maximum en milieu pyridinique est à 508 mμ. J. ROCHE.

Sur la formation des pigments rouges de l'urine chez les porphyriques aigus (uroporphyrine et porphobiline) à partir de leur précurseur incolore (porphobilinogène) ; WALDENSTRÖM J. et VAHLQUIST B. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 189-209). — On trouve toujours dans l'urine des sujets atteints de porphyrie aiguë un chromogène, le porphobilinogène, qui donne naissance lentement à froid, plus rapidement à chaud et en milieu ClH, à de l'uroporphyrine III mélangée à de petites quantités d'uroporphyrine I. Ce corps, de P. M. égal à 350 est un acide dipyrryl-tétracarbonique ; il donne très fortement la réaction d'Ehrlich à la paradiméthylaminobenzaldéhyde et peut être diazoté. Le premier terme de sa transformation par chauffage en milieu acide est un pigment rouge, la porphobiline, de spectre identique à celui de l'urobiline, mais insoluble dans l'éther ou $CHCl_3$. Les tissus des porphyriques ne contiennent que des traces de porphyrine, mais sont relativement riches en porphobilinogène. J. ROCHE.

Sur l'importance physiologique de l'uroptérine ; KOSCHARA W. et HAUG H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 97-113). — La teneur en uroptérine des divers organes des Mammifères est très inégale, le foie, le rein et la rate étant les seuls organes relativement riches en ce corps et le taux de celui-ci étant très variable d'une espèce à l'autre. En général, il existe un certain parallélisme entre les quantités de flavine et celles d'uroptérine présentes simultanément, celles des premiers corps étant toujours plus grandes (de 5 à 2 fois). Aussi les auteurs admettent-ils que l'uroptérine est physiologiquement associée aux flavines et ils envisagent son rôle cellulaire comme transporteur d'H_2. J. ROCHE

La question de la dualité du pigment sanguin ; FISCHER H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 1). — Note préliminaire signalant la probabilité de l'existence dans les hémoglobines sanguines de deux hématines isomères, la première étant celle actuellement connue et dérivant de l'étioporphyrine III, la seconde contenant la protoporphyrine correspondant à celle-ci.

J. ROCHE.

Sur la présence de coproporphyrine III dans la nature ; RIMINGTON C. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 45-47). — Rappel des résultats obtenus par l'auteur antérieurement et démontrant la présence de coproporphyrine III dans les organes (os) ou les humeurs de Bovidés ou d'Hommes atteints de porphyrie congénitale. J. ROCHE.

VITAMINES-HORMONES.

Sur l'inégalité d'action de diverses préparations concentrées de vitamine A provenant d'huiles de foie de Poisson ; MOLL T. et REID A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 9-42). — Très important ensemble de données sur la vitamine A des huiles de foie de Poisson, appréciée par les différentes méthodes (biologique, spectrophotométrique et colorimétrique) actuellement en usage. Les différences observées entre les résultats obtenus permettent de penser que l'activité biologique des préparations est due à plusieurs corps de propriétés physiologiques identiques, mais inégalement actifs, et présentant des caractères physiques ou chimiques assez voisins pour que leur dosage spectrophotométrique ou chimique ne soit ni spécifique de l'un deux, ni concordant avec leur dosage biologique. Ces écarts ont pu être expliqués par le fait que le produit le plus actif dans les huiles de foie de Poisson est un ester de l'alcool désigné actuellement sous le nom de vitamine A. L'ester naturel possède une activité biologique double de celle de l'alcool, pour lequel le nom d'*axérophtol* est proposé. La méthode biologique serait la seule permettant le dosage du pouvoir vitaminique A, car la méthode colorimétrique basée sur la réaction de Carr et Price n'est pas spécifique et le coefficient d'extinction des extraits naturels à 3270 Å n'est pas modifié par la saponification des esters de l'axérophtol, bien que l'activité biologique des produits soit alors fortement réduite. Il demeure toutefois possible que le fractionnement de ceux-ci permette le dosage spectrophotométrique ou colorimétrique de leur pouvoir vitaminique. J. ROCHE.

L'isolement de la vitamine K_1 ; BINKLEY S. B., MAC CORQUODALE D. W., THAYER S. A. et DOISY E. A. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 219-234). — Des extraits bruts sont préparés par lixiviation à l'éther de pétrole de l'alfalfa desséché. La concentration en principes actifs est obtenue en utilisant la méthode d'adsorption chro-

matographique. Quatre ou cinq adsorptions sont généralement nécessaires pour obtenir la vitamine pure: une ou deux adsorptions sur le « decalso » augmentent de 20 à 40 fois la concentration en vitamine, une adsorption sur permutite l'augmente de 5 à 10 fois, une nouvelle adsorption sur une colonne de 5 × 580 cm. de permutite améliore de 2 à 5 fois la teneur en vitamine, une dernière adsorption est faite sur « darco ». Le produit pur est obtenu par cristallisation associée ou non à la distillation. L'analyse élémentaire et la détermination du poids moléculaire conduisent à lui attribuer la formule $C_{31}H_{46}O_2$. Par hydrogénation la vitamine absorbe 8 atomes d'hydrogène en donnant un produit incolore qui s'oxyde à l'air en un produit jaune comme la vitamine. Le comportement vis-à-vis de l'hydrogénation, le spectre d'absorption et la labilité vis-à-vis de la lumière et des alcalis indiquent que la vitamine est une quinone. Par réduction et acétylation de la vitamine K_1, on obtient un dérivé cristallin blanc fondant à 59° et possédant l'activité de la vitamine. Le diacétate ainsi obtenu peut redonner la vitamine K_1 au moyen de la réaction de Grignard. M. T. REGNIER.

Sur le sulfate d'œstrone, produit d'excrétion physiologique de l'hormone folliculaire; Butenandt A. et Hofstetter H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 222-234). — Isolement, à partir de l'urine de Femme enceinte, d'œstrone à l'état de sulfoconjugué, SO_4H_2 étant estérifié par la fonction phénol de l'hormone. Le sulfate d'œstrone ainsi obtenu est la forme principale de l'excrétion du produit hormonal. Contrairement aux esters de celui-ci et des acides gras dont l'activité physiologique est supérieure à celle de l'œstrone libre, le sulfate est environ 10 fois moins actif que cette dernière. Isolement de la semicarbazone, du sel de Ba, de pyridine et de quinine du sulfate d'œstrone. Le sel de Na du produit naturel a F. 228-230°, $[\alpha]_D = +110°$, il est soluble dans H_2O, les alcools et insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

J. ROCHE.

Etude de l'hormone mâle XI. Un activateur de l'hormone mâle II; Ogata A. et Kawakani I. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59,** 126-127). — Le dipalmitate de l'éthylèneglycol augmente plus fortement le poids de la prostate et des vésicules séminales que le monopalmitate. L'acétopalmitate a une action égale à celle du dipalmitate du propylèneglycol. Le monopalmitate du triméthylèneglycol a été préparé par action du palmitate Ag sur la triméthylènebromhydrine. L'acétopalmitate a été obtenu par chauffage de palmitate de Na et de monochloracétone, F. 50°,5. (Anglais.)

J. E. COURTOIS.

Chimie de la vitamins E; Todd A. R. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52,** 427). — Le β-tocophérol préparé par synthèse à partir de la *m*-xylohydroquinone est biologiquement plus actif que le produit naturel.

A. LAVASTE.

CHIMIE VEGETALE.

L'anthocyane des olives; Musajo L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14.** 620). — L'anthocyane des olives est un rhamnoglucoside de la cyanidine. Le nom d'olécyanine lui est attribué. J. ROCHE.

Extraction d'un nouveau pigment du fruit de Maclura pomifera, la pomiférine; Wolfrom M. L., Benton F. L., Gregory A. S., Hess W. W., Mahan J. E. et Morgan P. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2832-2836) – Un second pigment jaune a été retiré du fruit de *Maclura pomifera*, la *pomiférine* $C_{25}H_{24}O_6$, F. 200°,5. C'est un composé phénolique formant un *diacétate*, F. 134°.5, un *di-p-toluènesulfonate*, F. 148°, un *triacétate*, F. 164°, un *éther diméthylique*, F. 132°, *monoacétate* de ce dernier, F. 128-129° et un *éther triméthylique*, F. 139°,5. Le premier pigment l'*osajine* $C_{25}H_{24}O_5$, est plutôt un phénol carboxylé qu'une lactone, elle forme un *diacétate*, F. 164° et un *mono-p-toluènesulfonate*, F. 152°; le produit antérieurement décrit comme di-*p*-toluènesulfonate est en réalité le di-*p*-toluènesulfonate de la pomiférine. L'osajine et la pomiférine sont isomérisées par SO_4H_2 dans l'acide acétique en un mélange de substances cristallisées, incolores, de point de fusion élevé; les spectres d'absorption de ces produits et de leurs isomères ont été étudiés.

P. CARRÉ.

Le pigment jaune de Papaver Nudicaule; Price J. R., Robinson R. et Scott-Moncrieff R. (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1465-1468). — Le pigment jaune *Papaver Nudicaule* est un diglucoside azoté, isolé sous la forme de chlorure, le *chlorure de nudicauline*, de composition probable $C_{30}H_{33}O_{15}NCl$, $0,3\,CH_2$. $4\,H_2O$. Il contient un groupe *p*-hydroxyphényle et probablement un groupe aminé. La formation d'une pseudobase incolore conduit à penser que ce composé pourrait être un sel de flavylium. P. CARRÉ.

Acides aleprique, aleprylique, aleprestique et aleprolique, nouveaux homologues de l'acide chaulmoogrique; Cole H. I. et Cardoso H. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2349-2351). — On a retiré de l'huile d'*Hydnocarpus Wightiana*, 4 nouveaux acides : l'*acide aleprique*, $C_{14}H_{24}O_2$, F. 48°, $\alpha_D^{25} = 77°,1$, *ester éthylique*, Eb_{10} : 174°; l'*acide aleprylique*, $C_{12}H_{20}O_2$, F. 32°, $\alpha_D^{25} = 90°,8$, *ester éthylique*, Eb_{10} : 148°; l'*acide aleprestique*, $C_{10}H_{16}O_2$, $\alpha_D^{25} = 100°,5$, *ester éthylique*, Eb_{10} : 122°; et l'*acide aleprolique*, $C_6H_8O_2$, $\alpha_D^{25} = 120°,5$, *ester éthylique*, Eb_{10} : 70°. P. CARRÉ.

Analyse des huiles de chaulmoogra, huile d'Hydnocarpus Wightiana; Cole H. I. et Cardoso H. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2351-2353). — L'huile d'*Hydnocarpus Wightiana* contient 48,7 0/0 d'acide hydnocarpique, 27 0/0 d'acide chaulmoogrique, 12,2 0/0 d'acide gorlique, 6,5 0/0 d'acide oléique, 1,8 0/0 d'acide palmitique, 3,4 0/0 d'homologues inférieurs de l'acide chaulmoogrique (acides aleprique, aleprylique, aleprestique, aleprolique et acides non identifiés). La composition de l'huile de *Carpotroche braziliensis* est analogue. P. CARRÉ.

La composition des graines de Sapindus Drummondii; Dermer O. C. et Crews L. T. (*J. Amer. Chem. Soc*, 1939, **61,** 2697-2698). — Les caractéristiques de l'huile de *Sapindus Drummondii* sont les suivantes : $D_{25}^{25} = 0,903-0,917$, $n_D^{25} = 1,4704-1.4722$; indice d'acide, 0,3-0,9; indice de saponification, 213-219; indice d'iode, 81,5-83,5; indice de thiocyanogène, 63,9-67,2; indices de Reichert-Meissl et de Polenske, 0; indice d'acétyle, 14,5; insaponifiable, 1,2; acides non saturés, 74-77; acides saturés, 17-20; les acides gras sont formés principalement d'acide oléique, avec de petites quantités d'acides linoléique, palmitique et stéarique.

P. CARRÉ.

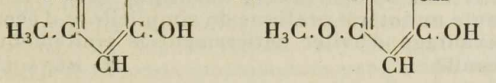
Les stérols de l'huile de graine d'alfalfa; King L. C. et Ball C. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2910-2912). — La partie non saponifiable de l'huile de graine d'alfalfa contient une fraction huileuse (mélange de substances diverses) et un stérol, F. 164-164°,5, qui a été identifié avec l'α-spinastérol. P. CARRÉ.

La présence du radical syringyle dans les produits des plantes; West E., Mac Innes A. S., Mc Carthy J. L. et Hibbert H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 2556). — On a démontré la présence du radical syringyle dans les huiles volatiles obtenues en soumettant la fibre de jute, la paille de riz et les tiges de blé, à l'action de l'alcool + 2 0/0 ClH. P. CARRÉ.

La constitution de certains levanes formés par

action bactérienne ; Lyne R. R., Peat S. et Stacey M. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 237-241). — Les polyholosides produits par action de divers organismes (*B. megaterium*, *Bact. pruni*, *Bact. prunicola*) sur le saccharose, sont des polyfructosides du type levane. L'étude des produits d'hydrolyse des levanes méthylés montre que tout levane peut être considéré comme une chaîne contenant 10 à 12 unités fructofuranose contiguës, reliés en positions 2 et 6, comme dans le levane formé par le *B subtilis*. Certaines différences dans les propriétés des levanes sont dues probablement aux divers degrés d'association de l'unité répétée. Il est montré que les anomalies signalées dans les pouvoirs rotatoires des acétates du levane sont dues à une acétylation incomplète. P. CARRÉ.

Sur la sulochrine, constituant du mycélium d'Oospora sulphurea-ochracea ; Nishikawa H. (*Acta phytochim.*, 1939, **11**, 165-185). — Isolement à l'état pur de la sulochrine, $C_{17}H_{16}O_7$, de formule probable :



J. ROCHE.

Recherches sur les anthocyanes. IV. Isolement de la péonine des boutons floraux de Paeonia albiflora var. hortensis. V. Sur les pigments de baies de Fatsia japonica ; Hayashi K. (*Acta phytochim.*, 1939, **11**, 81-90, 91-108). — Isolement de la péonine des boutons de *Paeonia* et de l'idaénine-(3-galactosidylcyanidine) des baies de *Fatsia*. J. ROCHE.

Sur les pigments polyéthyléniques de l'Algue bleue Aphanizomenon flos aquae. II. (Caroténoïdes des algues d'eau douce. VII) ; Tischer J. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260**, 257-271). — L'*aphanine* isolée de l'Algue étudiée est le 5-céto-β-carotène et il est probable que l'*aphanicine* est le produit de condensation $C_{80}H_{106}O_3$ de deux molécules d'aphanine $C_{40}H_{54}O$, J. ROCHE.

Recherches sur l'activité vitaminique A de l'aphanine et de l'aphanicine ; Scheunert A. et Wagner H. K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260**, 272-275). — L'aphanine et l'aphanicine, caroténoïdes de l'Algue bleue d'eau douce *Aphanizomenon flos aquae* possèdent les propriétés biologiques de la vitamine A à un degré relativement faible (1/2 de l'activité du β-carotène pour la première et 1/4 pour la seconde). J. ROCHE.

Sur les caroténoïdes épiphasiques et certains constituants incolores des Euglènes rouges (Caroténoïdes des algues d'eau douce. VI) ; Tischer J. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 163-170). — Isolement d'α- et de β-carotène et d'ergostérol dans la phase benzénique. Présence d'acide palmitique et d'un mélange d'alcools, probablement à nombre impair d'atomes de C, dans la phase méthanolique. J. ROCHE.

Sur l'hémoprotéide des radicelles des légumineuses. (Note préliminaire) ; Kuzo H. (*Acta phytochim.*, 1939, **11**, 195-200). — On a extrait des radicelles de la graine de Soja un chromoprotéide dont les propriétés sont identiques à celles des hémoglobines animales (formation de combinaison réversible avec O_2, réduction, combinaison avec CO, méthémoglobinisation, formation de fluorométéhémoglobine, de cyanhémochromogène). Le même transporteur d'O_2 est présent dans les radicelles de *Pisum sativum*. J. ROCHE.

L'hétéroside flavonique de Calystegia japonica Jois ; Kukuti G. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 85-86). — Les feuilles de *Calystegia japonica* Chois, fournissent par extraction à CH_3OH un hétéroside flavonique (rendement 3 p. 10.000). $C_{27}H_{30}O_{15}.2H_2O$, F. 223-224°. Cet hétéroside hydrolysé par SO_4H_2 donne une molécule de kaempférol, du glucose et du rhamnose. L'hétéroside diazoté par CH_2N_2 et hydrolysé fournit de l'hydroxy-3-triméthoxy-5.7.4'-flavone, F. 151°, identique au produit synthétisé à partir de l'hydroxy-2-triméthoxy-4.6.4'-chalkone selon la technique de Oyamada (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1935, **10**, 182). L'hétéroside de *Calystegia* est donc le kaempférol-3-rhamnoglucoside. (Anglais.) J. E. COURTOIS.

Les constituants des feuilles de Vaccinium uliginosum L. ; Kawaguchi R., Kim K. W. et Matsushita K. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 50-51). — Extraction d'un hétéroside flavonique, F. 235-237°, $[\alpha]_D^{24} = -51°,6$, renfermant $1,5H_2O$, hydrolysé par les acides minéraux en quercétol et galactose. L'hétéroside méthylé par CH_2N_2, F. 217-219°, et hydrolysé par SO_4H_2 fournit le tétraméthyl-5.7.3'.4'-quercétol F. 195°. L'hétéroside du *Vaccinium* est le quercétol-3-galactoside (hypérinoside). (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les alcaloïdes du Stephania Sasakii, Hayata (L. sur les alcaloïdes des Ménispermacées de Heisaburo Kondo) ; Tomita M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 207-208). — Il est possible de retirer du *Stephania Sasakii* (Ménispermacées), plante sauvage de Formose, 3 alcaloïdes cristallisés : 1° La base (I), F. 103° (déc.) est identique à la cépharanthine du *Stephania cepharantha*. 2° La base (II), F. 115°, $[\alpha]_D^{20} = -57°,4$ $(CHCl_3)C_{38}H_{40}N_2O_7$, contient $4OCH_3$. L'iodométhylate, F. 220°, traité à chaud par une lessive alcaline fournit une base méthine, $C_{40}H_{44}N_2O_7.H_2O$, F. 110°, optiquement inactive. 3° Un alcaloïde phénolique (III), $C_{36}H_{36}N_2O_7$, $[\alpha]_D^{20} = -36°,7$ ($CHCl_3$), F. 210°, qui renferme 2 OCH_3, est méthylable par CH_2N_2 en un diméthyléther renfermant 4 OCH_3, F. 160-165°. Les alcaloïdes (II) et (III) présentent des propriétés chimiques voisines et des réactions colorées identiques ; avec le mélange sulfonitrique ils donnent une réaction qui se rapproche de celles des dioxydes de diphénylène. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les constituants du Nephromopsis Stracheyi ectocarpisma Hue (III) ; Asano M. et Taniguti M. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 216). — Le Lichen renferme à côté des acides nephromopsinique et lichestérinique (cf. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, **68**, 995), un corps purifiable par chromatographie, qui est l'acide *l-protolichestérique* F. 103-106°, transformé par CH_2N_2 en son *dérivé pyrazolinique*, $C_{21}H_{36}O_4N_2$, F. 60-61°. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les constituants des racines de Lindera strychnifolia Vill. III ; Kondo H. et Takeda K. (*J Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 162-169). — L'extrait éthéré de racines, débarrassé des acides et phénols par lavage alcalin, fournit 0,1 0/0 de lindérol, 0,11 0/0 de lindérane et 0,14 0/0 de lindérène. Le *lindérol* F. 201° est du *l*-bornéol, phényluréthane F. 139°,5, *p*-nitrobenzoate F. 136°,5, *l*-camphre F. 177°,5. Le nom de lindérol proposé il y a 10 ans par les auteurs (*ibid.*, 526, 1047) doit donc être rayé de la nomenclature. Le lindérane oxydé par MnO_4K en milieu acétonique fournit un acide sirupeux donnant par distillation à sec du sel de NH_4 une réaction aux copeaux de sapin rouge pourpre et contiendrait de ce fait une chaîne $-CH_2-CH_2-$. Le *lindérane* saponifié par les alcalis donne un acide non acétylable ; hydrogéné catalytiquement il fixe 3 H_2 et en présence de O_2Pt il se fait un acide. Par ozonisation le lindérane donne de l'acétaldéhyde, du formol et un acide oxydable en acide succinique. Le lindérane possède donc

un noyau furanique et se comporte comme une lactone énolique. Le *lindérène* $C_{15}H_{18}O_2$ ou $C_{16}H_{20}O$ peut se combiner à l'anhydride maléique ; il semble être un nouvel azulène que les auteurs proposent de nommer *lindérazulène*. Ce carbure fixe 4-8 H_2 par hydrogénation. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

L'essence de Ligusticum Scoticum L. ; KARIYONE T. et IERAMOTO H. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 110-111). — Les fruits de *Ligusticum Scoticum* L. (Ombellifères) renferment 5,2 0/0 d'essence séparable par distillation en 2 fractions : un terpène $C_{10}H_{16}$ passant à 150° sous la pression ordinaire $[\alpha]_D^{25,5} + 27,15°$ et du dill-apiol $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$ oxydable par MnO_4K en acide dill-apiolique et bromé en dibromhydrate du monobromo-dillapiol. (Anglais.) J. E. COURTOIS.

Recherches sur l'essence de Kostus; UKITA T. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 80-82). — Les rameaux de *Kostus* extraits par l'éther de pétrole fournissent une essence. Par distillation fractionnée, il a été possible de séparer un acide $C_{15}H_{22}O_3$, F. 118°,3, fixant environ $2H_2$ par hydrogénation catalytique, et une lactone $C_{15}H_{18}O_2$ F. 60°,5, fixant $3H_2$ par hydrogénation catalytique. (Allemand.) J. E. COURTOIS.

Les acides gras et les glycérides de quelques graisses de Myristica ; ATHERTON D. et MEARA M. L. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 353-357). — 1° Graisse de noix virola, *Virola surinamensis*). Elle renferme 73 0/0 d'acide myristique et 15 0/0 d'acide laurique, le reste étant constitué par les acides palmitique et oléique en proportions sensiblement égales. La majeure partie des glycérides (en mol. 0/0) est formée de trimyristide (43), puis on trouve : laurodimyristide (31), oléolauromyristide (12) et lauromyristopalmitide (10). 2° La graisse de *Picnanthus* Kombo contient 62 0/0 d'acide myristique et 24 0/0 d'acide Δ_9-tétradécénoïque (myristoléique). La présence de ce dernier acide est inhabituelle dans les graises végétales. Les glycérides sont constitués par : tétradécénodimyristide (33 0/0), trimyristide (24 0/0) et laurodimyristide (17 0/0), avec présence de faibles proportions de myristoditétradécénoïne, de laurotétradécénomyristide et d'oléotétradécénomyristide. L'oxydation ménagée, en milieu alcalin ou acide, de l'acide tétradécénoïque a fourni les deux acides dihydroxylés isomères de F. 123° et 81°,5. L. SAUVE.

Les acides gras et les glycérides de l'huile de margousier; HILDITCH T. P. et MEARTI K. S. (*J. Soc. Chemical Industry*, 1939, **58**, 310-312). — Cette huile renferme : acide palmitique (14,9 0/0), acide stéarique (14,4 0/0), acide arachidique (1,3 0/0), acide oléique (61,9 0/0) et acide linoléique (7,5 0/0). Glycérides totalement saturés (0,6 0/0), trinonsaturés (22 0/0). Les autres constituants sont des stéarodi « oléides » (34 0/0), des palmito-di « oléides » (26 0/0), des «oléo » palmitostéarides (12 0/0) et des « oléo » dipalmitides (5 0/0). Cette huile renferme également des composés n'appartenant pas à la série grasse et qui lui confèrent certaines propriétés médicinales et une odeur désagréable. L. SAUVE.

Obtention de flavine à partir d'un Ascomycète, « Eremothecium Ashbyii » ; MIRIMANOFF A. et RAFFY A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1004-1006). — Les auteurs ont obtenu de la flavine cristallisée très pure à partir d'un milieu de culture gélosé d'*Eremothecium Ashbyii*, Ascomycète parasite des capsules d'un cotonnier africain. A côté de son intérêt théorique, cette extraction présente un intérêt pratique de simplicité et d'économie et l'avantage d'éviter entièrement le traitement à la franconite. Y. MENAGER.

Synthèse de la 5.6-dihydroxyflavone et structure de la primétine ; BAKER W. (*Nature*, 1939, **143**, 900-901). — La *primétine*, $C_{15}H_{10}O_4$, isolée à partir de *Primula modesta*, a été considérée comme la 5.6-dihydroxyflavone ; la synthèse de ce dernier produit a montré qu'il était bien différent de la primétine qui est probablement la 5.8-dihydroxyflavone. A. LAVASTE.

Structure de l'acide alginique; HIRST E., JONES J. et JONES O. (*Nature*, 1939, **143**, 857). — L'acide alginique, constituant important de certaines plantes marines, peut être transformé en une forme moins visqueuse de poids moléculaire plus faible. La structure de cet acide est comparable à celle de la cellulose et de l'acide peptique. A. LAVASTE.

DIASTASES-FERMENTATIONS,

Le métabolisme glucidique de Staphylococcus aureus ; FRIEDEMANN T. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 61-65). — Deux principales réactions peuvent être invoquées pour le métabolisme intermédiaire du glucose dans les milieux riches en glucides, après 18 à 24 h. de culture à 37°.5 : transformation de 77 à 91 0/0 du sucre en acide lactique et formation ultérieure de 2 à 17 0/0 C_2H_6O et CO_2. M. T. REGNIER.

L'acide pyruvique, produit intermédiaire du métabolisme des glucides ; FORNAROLI P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 317-318). — On a injecté à des Chiens dépancréatés du méthylglyoxal ou des pyruvate et lactate de Na et déterminé au cours des deux heures suivantes le taux du glucose et de ses dérivés dans le sang. La comparaison des résultats obtenus chez les animaux dépancréatés et chez les animaux sains ne revèle aucune différence importante dans l'utilisation de l'acide lactique et du méthylglyoxal dans les deux cas, tandis que l'administration d'acide pyruvique au Chien dépancréaté provoque une hyperlactacidémie allant de pair avec une diminution de la glycémie, de la glycosurie et de l'azoturie, l'animal normal présentant alors une légère hyperglycémie. Ces résultats tendent à faire admettre que l'organisme diabétique peut utiliser préférentiellement l'acide pyruvique en raison de sa plus grande oxydabilité par les cellules et que ce corps est un produit normal du métabolisme glucidique. J. ROCHE.

L'utilisation du méthyglyoxal et de l'acide pyruvique dans l'organisme normal ; FORNAROLI P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 315-316). — L'injection à des Chiens anesthésiés d'acides lactique et pyruvique provoque des modifications diverses de la teneur du sang en ces corps et en glucose permettant des déductions sur leur métabolisme. Après administration d'acide lactique, la lactacidémie diminue progressivement sans modification simultanée de la teneur du sang en glucose ou en acide pyruvique. L'injection de celui-ci est par contre suivie d'une forte hyperlactacidémie et une hyperglycémie et le produit injecté disparaît du sang plus rapidement que ne le fait l'acide lactique. Ces faits traduisent à la fois la transformation de l'acide pyruvique en lactique et l'assimilation préférentielle du premier, lequel apparaît comme un produit intermédiaire du métabolisme glucidique plus important et plus direct que le second. L'injection de méthylglyoxal provoque une hyperlactacidémie et une hyperglycémie, ce qui permet de le considérer comme indirectement utilisable. J. ROCHE.

Sur la toxicité de l'acide pyruvique ; Zambotti V. et Ferrante A. (*Boll. Soc. ital di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 370-371). — **La transformation de la forme cétonique en énolique de l'acide pyruvique par action de la vitamine B_1 ;** Zambotti V. et Ferrante A. (*Ibid.*, p. 372-373). — La toxicité de l'acide pyruvique est d'autant moindre que sa préparation est plus ancienne, probablement parce que la forme énolique, moins toxique, remplace peu à peu la forme cétonique. Cette transformation est opérée *in vitro* par addition de vitamine B_1 aux solutions d'acide pyruvique sous forme cétonique. J. ROCHE.

Réaction de Pasteur dans les bactéries lactiques ; Davis J. G. (*Nature*, 1939, **143**, 765). — L'étude du métabolisme des bactéries lactiques permet de les classer, selon le mécanisme respiratoire, en trois groupes se différenciant par les réactions de Pasteur. A. LAVASTE.

Phosphorylation de la riboflavine par les extraits de muqueuse intestinale, et effet de l'acide iodacétique sur la réaction ; Hübner H. et Verzár F. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1006-1009). — On a préparé une poudre de muqueuse intestinale à partir d'intestin grêle de Porc, de Chat et de Rat. L'extrait acétonique produit *in vitro* une phosphorylation intense de la riboflavine, décelable par cataphorèse. L'acide iodacétique a un effet inhibiteur. Les muqueuses d'intestin grêle d'animaux empoisonnés par l'acide iodacétique conservent cependant leur action phosphorylante. Y. MENAGER.

Aldéhydrase et aldéhydemutase ? VII. Sur les enzymes hépatiques ; Reichel L. et Burkart W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260**, 135-140). — L'enzyme hépatique considéré jusqu'ici comme une aldéhydemutase est en réalité une aldéhydrase opérant la dismutation et la déhydrogénation des aldéhydes en présence de cozymase comme accepteur ou donateur d'H_2. J. ROCHE.

Sur la diversité de la lichénase et de la cellulase ; Freudenberg I. K. et Ploetz T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 19-27). — Le suc digestif d'*Helix* et l'extrait d'*Aspergillus orizae* contiennent deux enzymes respectivement spécifiques de la lichénine et de la cellulose. L'individualité des deux enzymes a pu être établie par la diversité de leur p_H optimum d'action dans le suc d'*Asp.* (p_H 4,7 pour la lichénase et 5,9 pour la cellulase) et par leur fractionnement pendant leur purification incomplète. J. ROCHE.

Sur la teneur en glucides de l'émulsine des amandes douces ; Helferich B. et Pigman W. W. (*Z. Physiol. Chem*, 1939, **259**, 253-262). — L'émulsine des amandes douces subit une première purification par adsorption d'impuretés inhibitrices au contact de charbon (carboraffin), puis par précipitation fractionnée au tanin (activité décuplée avec rendement de 30 0/0). Une purification plus grande, mais avec un rendement en enzyme moindre, est obtenue par traitement au carboraffin, puis adsorption sur SiO_2 et élution par NH_3. La teneur en glucides de ces diverses préparations est très variable, mais toutes renferment des glucides (3,2 0/0 au moins). Il est possible que ceux-ci soient des constituants de l'émulsine ; il n'a pas été possible de les en séparer après traitement par les acides, les bases, les rayons ultraviolets, O_3. J. ROCHE.

La phase initiale de l'hydrolyse des amidons par l'α-amylase ; Samec M. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 205-212). — Le début de l'hydrolyse des érythroamylose, érythrodextrine et amylodextrine par l'α-amylase est caractérisé par une très forte diminution de la viscosité des sol. sans modification de leur pouvoir réducteur ni de leur coloration en présence d'I_2. L'augmentation ultérieure du pouvoir réducteur qui se réalise sans changement de la réaction colorée est différente suivant le produit étudié. Elle atteint 43 0/0 du pouvoir réducteur après hydrolyse totale pour l'amyloamylose, 34 0/0 pour éry et 20 0/0 pour l'amylodextrine. J. ROCHE.

Sur la dialyse de l'émulsine d'amandes douces. XXXVII ; Helferich B., Hiltmann R. et Pigman W. W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259**, 150-156). — Il n'a pas été possible de séparer l'émulsine en apoenzyme et en coenzyme à aucun des p_H compris entre 2,5 et 11,0 par dialyse des solutions enzymatiques. Par ailleurs, la conservation de celles-ci en milieu contenant du galactose ou du glucose ne modifie aucunement le rapport entre leurs activités glucosidasique et galactosidasique. J. ROCHE.

Recherches sur le pouvoir enzymatique des fractions protéiques du sang. III. L'amylase et la maltase du sérum de divers Mammifères ; Bassani B. et Cattaneo C. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 193-194). — L'amylase du sérum sanguin est fixée aux albumines chez l'Homme, le Lapin, le Mouton, le Chien et aux globulines chez le Cheval. La maltase n'existe dans le sérum de ces animaux que chez le Chien et le Cheval et sa fixation aux protéides sanguins est identique à celle de l'amylase. J. ROCHE.

Recherches sur les glucidases. I. L'hydrolyse enzymatique des p-nitrophénylglucosides ; Aizawa K. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **30**, 89-100). — L'émulsine dédouble le β-glucoside au p_H optimum de 6,0, auquel l'α- n'est pas hydrolysé, tandis que la takadiastase est active sur les deux isomères au p_H optimum de 5,0. Le dérivé α est dédoublé par le foie, le rein, la rate, le poumon, les testicules, le muscle du Lapin à p_H 7,0, l'autolyse des organes inhibant ce processus et le dérivé β- n'étant sensible qu'aux extraits de rein et de foie. J. ROCHE.

Effet des acides — pris dans le sens général du terme — sur l'activité de l'invertase ; Wisansky W. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3330-3334). — Les acides — dans le sens général du terme — peuvent retarder l'activité enzymatique de l'invertase dans des conditions telles que le degré d'ionisation de l'enzyme reste constant (conditions qui sont entre autres : force ionique et p_H constants). On suggère que l'ion oxonium et les acides en général peuvent altérer l'activité d'un enzyme en provoquant la rupture des liaisons hydrogène intramoléculaires, à l'intérieur du protéide de l'enzyme. Les résultats d'une telle rupture peuvent être la production de formes modifiées de l'enzyme, avec plus de degrés internes de liberté et moindre activité catalytique. Mme RUMPF-NORDMANN.

Synthèse biochimique des β-galactosides supérieurs ; Vintilesco I., Ionesco C. N. et Salomon M. (*Bull. Soc. Chim. Roumaine*, 1938, **20**, 115-125). — Afin d'établir les conditions optima de la synthèse biochimique des galactosides dérivant des alcools non miscibles à l'eau, les auteurs ont étudié graphiquement le système alcool-eau-acétone-galactose. Les règles établies sont pour la plupart valables aussi pour d'autres alcools supérieurs. (Français.) G. CARPÉNI.

L'hydrolyse enzymatique des pectines ; Kertesz Z. I. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2544-2548). — Lors de la décomposition des solutions de pectine par les enzymes, la diminution de la viscosité est plus rapide que l'accroissement correspondant du pouvoir réducteur. La viscosité des solutions de pectine peut être diminuée par la chaleur sans que le pouvoir ré-

ducteur augmente ; la pectine ainsi traitée par la chaleur est décomposée par les enzymes avec la même vitesse que la solution de pectine primitive non chauffée. Ces résultats sont expliqués en admettant pour la pectine une structure $[(G)_m]_n$, $(G)_m$ étant un acide polygalacturonique ; les n unités de ces acides polygalacturoniques formeraient un agrégat secondaire auquel serait due la viscosité de la pectine. P. CARRÉ.

Sur la teneur en cholinestérase du tissu nerveux ; HELLAUER H. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **242,** 382-388). — La quantité d'organe nécessaire à l'hydrolyse de 50 0/0 d'un excès donné d'acétylcholine, dans des conditions précisées de temps, de p_H, de température, etc., permet de déterminer sa teneur en estérase. Celle-ci varie généralement comme la teneur en acétylcholine. Cependant, les nerfs adrénergiques (sympathique et splanchnique post-ganglionnaires) ont relativement beaucoup d'estérase et peu d'acétylcholine. J. LANGLOIS.

Sur la dégradation enzymatique de l'acide cholestérylphosphorique ; KLEIN W. et MALAMANI V. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 263-267). — L'acide cholestérylphosphorique est hydrolysé par les extraits de rate et de muqueuse intestinale de Chien (mais non de Bœuf) à p_H : 7,2 ; les extraits d'autres organes sont inactifs. J. ROCHE.

Sur l'hydrolyse enzymatique des esters du cholestérol ; (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 268-281). — Les extraits aqueux de pancréas de Bœuf dédoublent en milieu neutre les stérides du sérum en cholestérol et acides gras. Les acides biliaires sont des activateurs énergiques de cette réaction, l'acide cholique étant le plus puissant. Les extraits de foie, de rein, de rate sont inactifs, même en présence d'acides biliaires et celui de muqueuse intestinale hydrolyse très faiblement les stérides. La choline estérase est spécifique, car on a pu a séparer de la lipase pancréatique. J. ROCHE.

L'emploi de la lipase dans les analyses de lipides. I. Spécificité de la lipase de la graine de Ricin ; KELSEY F. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 187-193). — Le palmitate de cholestérol n'est pas hydrolysé d'une manière appréciable par la lipase de la graine de Ricin. Si l'essai est effectué sur un mélange de tripalmitide et d'oléate de cholestérol, la graisse neutre est complètement hydrolysée tandis que ni le cholestérol libre, ni l'ester du cholestérol ne sont affectés. La lipase de graine de Ricin est capable d'hydrolyser pratiquement complètement l'huile d'olive, la graisse de bœuf, le lard, le tristéaride et le tripalmitide. Le rendement est d'environ 95 0/0 pour des p_H compris entre 4,2 et 4,5. — **II. Spécificité de la lipase pancréatique ;** ID. (*Ibid.*, p. 195-198). — Des solutions enzymatiques activées peuvent être préparées à partir du pancréas en traitant la glande séchée et dégraissée avec une solution de ClNa à 10 0/0. Ces solutions sont capable d'hydrolyser les esters d'acides gras du glycérol et du cholestérol. En employant $HONH_4$ diluée comme agent extractif il est possible de préparer une solution de lipase pancréatique active qui hydrolyse spécifiquement les graisses neutres en présence de cholestérol libre et estérifié sans affecter ceux-ci. Il est possible de séparer quantitativement les acides gras des graisses neutres des esters du cholestérol en utilisant cette propriété. — **III. L'action de la lipase de la graine de Ricin et de la lipase pancréatique sur les graisses neutres du sang ;** ID. (*Ibid.*, p. 199-202). — Les graisses neutres du plasma sanguin ne sont pas hydrolysées au même degré que les triglycérides ordinaires par la lipase pancréatique ou de graine de Ricin. Ce fait indique la présence de quelques esters d'acide gras de nature inconnue dans la fraction soluble dans l'acétone des lipides du sang. Les lipases de pancréas et de graine de Ricin peuvent être utilisées avec avantage dans l'étude des lipides sanguins. On peut présumer que tous les triglycérides sont hydrolysés et que leurs acides gras peuvent être isolés. Toutefois la fraction non hydrolysée contient non seulement les esters du cholestérol mais une quantité notable d'acide gras de nature inconnue. M. T. REGNIER.

Sur la phosphosérine et son hydrolyse enzymatique ; SORIMATI T. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **29,** 289-306). — Isolement des produits de l'hydrolyse trypsique de la caséine : de l'ester phosphorique de la sérine et de l'acide sérylglutamique à l'état de sel de Ba pur. Ces deux corps sont hydrolysés par les phosphatases des tissus animaux à optimum alcalin et par la phosphatase de la balle de riz au p^H optimum de 5,6. En revanche l'estérase de la takadiastase au p^H optimum de 3,1 est sans action sur eux. Tous ces enzymes ne libèrent pas PO_4H_3 des peptones contenant la phosphosérine et l'acide phosphoséryl-glutamique. J. ROCHE.

Sur la nature de la phosphatase alcaline ; CEDRANGOLO F. et DEL REGNO F. (*Boll. del. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 22-23). — La phosphatase du cerveau de p_H optimum 9,0, purifiée, ne contient probablement pas de protéide, mais un protide du type protéose. C'est un ampholyte adsorbable sur kaolin, $(OH)_3Fe$ ou $(OH)_3Al$ et n'agissant qu'à l'état de molécule neutre. J. ROCHE.

Action de l'acide nicotinique sur l'activité de la phosphatase ; DEL REGNO F. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 397-398). — L'acide nicotinique inhibe la phosphatase A_1 du cerveau à $p_H = 9,3$ aux conc. supérieures à 10 mg. p. cm³. J. ROCHE.

Sur l'activité acétylcholinestérasique de quelques tissus et organes du Cobaye ; PERUZZI P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1182-1184). — L'activité cholinestérasique du sérum, du sang laqué et de divers tissus du Cobaye est assez variable d'un animal à l'autre, les écarts observés ne présentant aucun rapport avec le poids, le sexe ou l'âge des animaux. Les extraits du pancréas et des glandes salivaires sont de beaucoup les plus actifs, ceux des autres organes présentant un pouvoir estérasique plus faible et trop variable pour qu'il soit possible de les classer suivant un ordre d'activité permanent. J. ROCHE.

Sur l'activité acétylcholinestérasique du sérum sanguin et du sang de Chien hémolysé ; DOMINI G. et COLOMBINI L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1177-1179). — L'activité cholinestérasique du sang laqué de Chien est très variable d'un animal à l'autre et cela sans que la cause des écarts observés soit connue, la taille, le régime et l'âge des animaux ne les expliquant pas. L'enzyme cholinestérasique est presque exclusivement contenu dans le sérum ; toutefois, le sang laqué est notablement plus actif que celui-ci. J. ROCHE.

Sur l'activité cholinestérasique de quelques tissus au cours du développement embryonnaire et dans les premiers jours qui suivent la naissance ; DOMINI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1180-1182). — L'activité cholinestérasique des tissus embryonnaires est toujours beaucoup plus élevée que celle des tissus provenant d'adultes (Poulet), mais les variations individuelles sont considérables. Elle augmente progressivement au cours de la croissance dans le foie et le muscle et diminue après éclosion de l'œuf plus fortement dans ce dernier tissu que dans le premier. J. ROCHE.

La cholinestérase du muscle après sympatectomie ; Torda L. et Martini S. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1056-1047). — La sympatectomie lombosacrée unilatérale diminue l'activité cholinestérasique du gastrocnémien correspondant chez le Chien. De même l'extirpation d'un des ganglions cervicaux du Lapin abaisse le taux de la cholinestérase dans les muscles masseter et auriculaire du côté opéré.

J. ROCHE.

Recherches sur la glycine-benzo-acylase; Mori H. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 225-240). — Description d'une méthode de préparation de la glycine-benzo-acylase purifiée, à partir du rein de Porc. L'enzyme est activé par les iodures ; il hydrolyse l'acide hippurique, mais non l'acide phénacéturique tandis que l'acylase du foie de Poulet a le comportement inverse vis-à-vis de ces deux substrats. La glycine-benzo-acylase dédouble les dérivés acétylé et chloracétylé du glycocolle et de l'asparagine. Les préparations faites à partir de rein de Porc conservent la propriété de décomposer ces corps après dialyse, mais elles n'ont plus alors celle d'hydrolyser l'acide hippurique. Cette propriété est donc dévolue à une glycine-benzo-acylase spécifique. La glycine-benzo-acylase et la glycine-phénacéto-acylase sont actives sur le phénylpropionylglycocolle, mais pas sur le cinnamylglycocolle.

J. ROCHE.

Sur les enzymes protéolytiques des tissus animaux. I. Rate de Bœuf ; Fruton J. S. et Bebgmann M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 19-27). — Les préparations enzymatiques sont obtenues à partir d'extraits de rate de Bœuf, par précipitation fractionnée au $SO_4(NH_4)_2$. L'extrait brut d'enzyme hydrolyse rapidement des peptides qui renferment de la tyrosine ou de l'acide glutamique (ces mêmes peptides sont hydrolysés par la pepsine). Un grand nombre de peptides, qui ne sont pas hydrolysés par les préparations enzymatiques de rate, le sont rapidement si on ajoute de la cystéine ou du glutathion. Si la cystéine active l'hydrolyse de nombreuses substances par les préparations enzymatiques de rate, l'acide ascorbique, par contre, n'a d'action que si les peptides ont un groupe α-aminé libre.

M. T. REGNIER.

La spécificité de la trypsine. II ; Hofmann K. et Bergmann M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 81-86). — La trypsine hydrolyse non seulement l'hippuryllysine amide et la benzoylargineamide, mais aussi la benzoyllysine amide. Toutes ces substances possèdent un groupement aminé ou guanidiné mais n'ont pas de carboxyle libre. Le groupement basique semble indispensable pour l'action de la trypsine. C'est ainsi que si le groupe aminé libre de l'hippuryllysineamide est masqué, comme par exemple dans l'α-hippuryl-ε-carbobenzoxylysineamide et dans l'α-benzoyl-ε-carbobenzoxylysine amide, l'hydrolyse par la trypsine n'a pas lieu.

M. T. REGNIER.

La synthèse de la cozymase et du facteur V, à partir de l'acide nicotinique, par les érythrocytes humains, in vitro et in vivo ; Kohn H. I. et Klein J. R. (*J. biol, Chem.*, 1939, **130,** 1-11). — Chez l'homme, l'ingestion d'acide nicotinique est suivie d'une augmentation du facteur V dans les érythrocytes ; le taux de l'oxydation du glucose reste inchangé, mais celui de l'oxydation de l'acide lactique s'élève, ce qui indiquerait un accroissement de la concentration en cozymase. Ces faits ont été retrouvés aussi bien chez les individus normaux que chez un malade atteint de pellagre. L'addition d'acide nicotinique à du sang frais défibriné provoque également, après un séjour de 18 à 24 heures à 20-35°, une augmentation du facteur V et du taux d'oxydation de l'acide lactique. On ne trouve pas de facteur V dans le plasma, car il est détruit par un enzyme.

M. T. REGNIER.

Existence de plusieurs composants actifs dans les préparations de pepsine crue ; Desreux V. et Herriott R M. (*Nature*, 1939, **144,** 287-288). — Les pepsines obtenues à partir de divers produits commerciaux ou de pepsinogène présentent des différences de solubilité, d'activité protéolytique et de stabilité. Ces différences sont dues à l'existence de plusieurs composants dont les proportions varient d'une préparation à l'autre. Par l'étude des courbes de solubilité, on met en évidence l'existence de 3 pepsines au moins : A, B, C. On a isolé A à l'état cristallisé ; A est détruite par un chauffage de 10 heures à 55°. B est plus stable.

J. LENOIR.

Recherches sur les nucléine-désaminases. II. Désaminases des acides riboadényliques ; Wakarayasi Y. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 247-263). — Les divers tissus animaux contiennent la désaminase spécifique de l'acide adénylique de levure, mais non d'adénine-désaminase. L'enzyme est accompagné, dans les extraits tissulaires, d'adénosine-désaminase et de nucléotidephosphatase. Ce dernier peut être éliminé par action du réactif de Lloyd ou de FNa et on évite l'extraction de l'adénosine-désaminase en opérant avec une sol. de CO_3NaH à 2 0/0.

J. ROCHE.

L'influence de l'oxydation et de la réduction sur l'action uréolytique et uréosynthétique de l'uréase ; Tono M. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 361-370). — Confirmation de la synthèse de l'urée, *in vitro*, sous l'influence de l'uréase de la graine de soja. Les agents oxydants (H_2O_2) retardent l'uréolyse tandis que les réducteurs ($S_2O_4Na_2$) l'accélèrent. Le sens de l'action de l'enzyme dans un milieu est sous la dépendance de son potentiel d'oxydoréduction.

J. ROCHE.

Activation de l'arginase ; Rossi A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 19-20). — L'arginase hépatique est activée par dialyse de ses solutions, ce qui doit tenir à l'élimination d'un inactivateur. Confirmation de l'activation de l'enzyme par SO_4Fe et la cystéine et de la sommation des effets propres à ces deux corps à faible concentration. Le complexe Fe^{++} α α'-dipyridyle est activateur, notablement plus que SH-Fe^{++}.

J. ROCHE.

Inactivation et réactivation de l'arginase ; Rossi A. et Ruffo A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 227-229). — CNK inhibe l'arginase hépatique *in vitro* et l'enzyme inactivé récupère son pouvoir arginolytique si on lui ajoute des sels de Mn après dialyse. Il est donc probable que l'action de CNK tient à la formation d'une combinaison manganique.

J. ROCHE.

Recherches sur la lyo- et la desmoarginase ; Rossi A. et Ruffo A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 229-230). — L'arginase hépatique est en partie extraite (lyoenzyme) par le glycérol pur ou aqueux, tandis qu'une autre (desmoenzyme) résiste à toute extraction par les moyens employés.

J. ROCHE.

Sur la teneur en arginine des tumeurs. III. L'action arginasique du carcinone gastrique humain. (*J. Biochem.*, *Japon*, 1939, **29,** 81-85). — Le suc de macération du carcinome gastrique humain contient une arginase beaucoup plus active que celle présente dans les macérations d'estomac sain. Il semble exister un rapport direct entre le degré d'infiltration cancéreuse des tissus et leur pouvoir argininolytique.

J. ROCHE.

Dédoublement de l'acide α-benzylacétylacétique par le rein ; Rossi A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 20-21). — Des coupes de rein de Rat dédoublent l'acide α-benzylacétylacétique en libérant deux mol. d'acide acétique. La chaîne carbonée acétylacétique est donc rompue entre C en α et C en β.

J. ROCHE.

Dégradation enzymatique de la thymohistone ; Rossi A. et del Regno F. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 396-397). — La nucléophosphatase de la muqueuse intestinale est active sur l'acide thymonucléinique, mais inactive sur la thymonucléohistone ; elle dephosphoryle celle-ci après action de la pancréatine, ce qui tient sans doute au fait que l'histone est reliée à l'acide thymonucléinique par des fonctions acides de PO_4H_3. La nucléosidase de la rate est inactive sur la nucléohistone même en présence de pancréatine ; mais elle agit si on lui ajoute de la nucléophosphatase, fait en accord avec l'hypothèse de Klein suivant laquelle les nucléosidases n'agissent qu'sur les nucléosides libres. J. ROCHE.

Influence des rayons de Röntgen et du radium sur la catepsine splénique ; Tanzi B. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 732-733). — Augmentation nette de l'activité de la catepsine splénique par irradiation aux rayons de Röntgen à dose modérée (800 μ) ; inhibition à dose plus forte. De même pour l'action du radium : favorable à 2 mc. et défavorable au-dessus. J. ROCHE.

Poids moléculaire et association de l'uréase ; Hand D. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61,** 3180-3183). — Les mesures de pression osmotique donnent 700.000 pour le poids moyen de la particule d'uréase cristalline ; les mesures de vitesse de diffusion donnent la valeur 17.000 pour l'uréase douée d'activité. Il paraît difficile de dire sous quelle forme existe l'uréase lorsqu'elle exerce son action catalytique. P. CARRÉ.

Digestion de la lactoglobuline cristallisée par la trypsine et la chymotrypsine cristallisées ; Miller L. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1939, **23,** 45-52). — Etude de la digestion de la lactoglobuline cristallisée par la trypsine et la chymotrypsine, mesurée par le titrage à l'acétone. Le clivage par la trypsine à p_H 8,4 paraît être limité à 33-35 liaisons par molécule, ce qui correspond à 7,6-8,3 0/0 de N total. L'addition de chymotrypsine à ces produits de digestion trypsique augmente l'hydrolyse totale jusqu'à 47-50 liaisons, ce qui correspond à 10,0-11,8 0/0 de N. Si la digestion trypsique est faite à p_H 7,0 au lieu de p_H 8,4, seule la vitesse de l'hydrolyse est modifiée. L'hydrolyse de la lactoglobuline par la chymotrypsine est plus profonde que celle produite par la trypsine. Il y a ouverture de 47-50 liaisons ce qui correspond à 11,1-11,9 0/0 de N. La vitesse de cette hydrolyse est plus lente que celle produite par la trypsine. L'hydrolyse ultérieure de ces produits de digestion par la trypsine amène le clivage total à 65-68 liaisons ce qui équivaut à 15,2-16 0/0 de N. M. MARQUIS.

Recherches sur les catalyseurs biochimiques. I. Modificateurs de la protéolyse pepsique appartenant au groupe de l'urée ; Crippa G. B. et Maffei S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69,** 731-739). — Etude de l'action de différentes substances appartenant au groupe de l'urée sur la protéolyse pepsique. Outre l'urée, les diméthylurées sym. et asym. et la thiourée ont une action activatrice, l'action de la thiourée étant particulièrement active. L'uréthane éthylique, le biuret, l'alloxane et l'acide barbiturique n'ont aucune action tandis que la guanidine, la créatine et la créatinine ont une action inhibitrice. M. MARQUIS.

Dégradation enzymatique de l'histamine et des diamines. II ; Zeller A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21,** 880-890). — L'histaminase découverte par Best est capable d'exercer son action de désamination oxydante non seulement sur l'histamine, mais encore sur l'éthylène-diamine, la putrescine, la cadavérine et l'agmatine. Aussi propose-t-on pour elle plutôt le nom de diaminase. Elle se distingue nettement de la monoaminoxydase et de l'oxydase des acides *d*-aminés. La première phase de sa réaction consiste à s'emparer d'eau et d'oxygène, et à former de l'ammoniac et de l'eau oxygénée ; il faut en tout au moins trois atomes d'oxygène. On a étudié l'influence sur la réaction de l'uréthane, qui produit seulement un effet de sel, de NH_2OH et de CNK, qui ont l'un et l'autre une forte action inhibitrice. (Allemand). Y. MENAGER.

L'adénine-nucléotide de l'acide flavine-phosphorique extrait du foie, et le coferment de la déhydrase de la d-alanine ; Karrer P., Frei P., Ringier B. H. et Bendas H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21,** 826-828). — Les préparations d'adénine-nucléotide de l'acide flavine-phosphorique extrait du foie (*Ibid.*, 1935, **18,** 1622 et 1937, **20,** 79) ont été reprises et on a vérifié qu'elles sont capables d'activer la déhydrase de la *d*-alanine. Par contre une préparation obtenue bien plus pure par de nouvelles méthodes et contenant 1 molécule d'adénine-nucléotide pour 1 molécule d'acide flavine-phosphorique ne possède aucune activité de co-déhydrase. Comme d'autre part son analyse révèle des chiffres trop faibles par rapport à la formule $C_{17}H_{19}O_9N_4P.\frac{Ca}{2}.O.C_{10}H_{11}O_5N_5PCa$, il est à présumer que cette préparation contient encore un autre composé. (Allemand). Y. MENAGER.

Les combinaisons de la clupéine avec divers groupements prosthétiques. II. La présence probable d'un groupement prosthétique dans la pepsine ; Felix K. et Mager A. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 36-44). — La pepsine et la trypsine commerciales ont été digérées avec SO_4H_2 et dialysées. Le dialysat concentré traité par de la clupéine précipite et le produit ainsi obtenu présente une activité pepsique alors que le dialysat primitif en est dépourvu. Ces faits sont en faveur de l'existence d'un groupement prosthétique de faible P. M. dans les protéidases. J. ROCHE.

Nouvelle caractérisation de l'arginase et de l'histidase ; Edlbacher S., Baur H. et Kobner G. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 171-181). L'histidase et l'arginase sont deux enzymes différents. En effet : 1° leur action simultanée dans un même milieu est indépendante ; 2° la dialyse à 0° inactive l'histidase plus rapidement que l'arginase ; 3° la première est inhibée par Cu, Cd, Zn 10^{-3} *M*, lesquels activent la seconde ; 4° 0_2 et la pyocyanine en atmosphère de N sont sans action sur l'histidase et inactivent l'arginase ; 5° celle-ci a Mn pour coenzyme, la première non. L'acide pyruvique 0,02 *M* inactive les deux enzymes. L'arginase à forte concentration hydrolyse l'arginine non naturelle (*1*) et, en présence de quantités importantes de Mn, l'octopine. L'extrait hépatique dédouble l'acide argininique, probablement grâce à son arginase. J. ROCHE.

Amide nicotinique et cozymase dans les tissus de Rat normaux ou avitaminosés (B) ; Von Euler H., Schlenk F., Melzer L. et Högberg B. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **258,** 212-218). — Le muscle du Rat contient 100-150 γ de cozymase par g. et 40-60 γ d'amide nicotinique par g. avec un régime alimentaire complet ou carencé en amide nicotinique ou additionné de celle-ci. Le muscle de Rat carencé en vitamines B s'appauvrit en cozymase et en amide nicotinique, l'ingestion d'aneurine et de lactoflavine améliorant ces manifestations de carence, que de l'amide nicotinique soit ou non ingéré simultanément. Il est néanmoins probable, pour les auteurs, que ce dernier corps soit une source alimentaire régulière de matériel nécessaire à la formation de la cozymase dans l'organisme animal. J. ROCHE.

Sur l'action de l'extrait d'amygdales et des acides biliaires sur la désamination de l'alanine; SUGIVAMA G. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **29**, 105-120).— La désamination de l'alanine par le rein de Rat est soit accélérée, soit diminuée par l'acide cholalique ou par l'extrait d'amygdale suivant la concentration du milieu en ceux-ci. A $p_H = 7,4$ elle est augmentée par l'acide cholalique à faible conc. et diminuée par le même corps à conc. plus grande. De même pour l'extrait d'amygdale. Il y a sommation des effets des deux produits dans leur mélange. J. ROCHE.

Sur la question de la non-identité de la cytochrome-oxydase et du ferment transporteur d'oxygène de Warburg; TAMIYA H. et KUBO H. (*Acta phytochim.*, 1938, **10**, 317-334). — Ensemble d'expériences sur l'inhibition de la respiration d'*Acetobacter* par CO et par CNK, dont les résultats sont en faveur de la non-identité de la cytochrome-(*c*)-oxydase et du ferment transporteur d'O_2 de Warburg. Ce dernier est inhibé par CO mais indifférent à CNH, tandis que le premier est inhibé par CNH, mais insensible à CO. J. ROCHE.

Sur l'hydrogénase et remarques sur les réactions bactériennes d'hydrogénation; YAMAGATA S. et NAKAMURA H. (*Acta phytochim.*, 1939 **10**, 297-311). — La fixation d'H_2 par *Bacterium coli formicum*, *Rhodobacillus palustris* et par *Bacillus Delbruckii* a été étudiée. Les corps pouvant servir d'accepteur d'H_2 dans cette réaction ne sont pas identiques chez ces diverses bactéries et chez d'autres fixant H_2, *B. Delbruckii*, par exemple, ne pouvant pas utiliser les nitrites et les thiosulfates tandis que les deux autres organismes étudiés le peuvent. Cette spécificité d'accepteur n'est pas due à l'hydrogénase, mais à un autre enzyme catalysant le transport de H_2 d'un accepteur intermédiaire à celui qui le fixe. Il en résulte que l'on peut concevoir la fixation d'H_2 par les bactéries comme un processus respiratoire dans lequel le système : H_2-hydrogénase, prend la place du système : substrat-déhydrase commun. Ce point de vue est en accord avec les résultats de recherches sur l'inhibition par CNH de la fixation d'H_2; CNH est dans certains cas inhibiteur et dans d'autres indifférent, ce qui démontre la diversité des enzymes participant à la réaction chez les diverses bactéries. J. ROCHE.

Sur la réductase des nitrates de Bacterium coli. Recherches sur les réductions biologiques; YAMAGATA I. S. (*Acta phytochim.*, 1938, **10**, 283-295). — La réduction des nitrates en nitrites par des extraits de *B. coli* dépourvus de cellules s'opère en mettant en jeu deux enzymes : 1° une déhydrase ou un système déhydrasique commun permettant le transport d'H_2 d'un donateur à un accepteur intermédiaire et 2° la nitrate-réductase catalysant la réaction entre le dernier corps et les nitrates. Contrairement aux déhydrases, la nitrase-réductase est inhibée par CNK et, comme elles, elle l'est aussi par l'uréthane ou le chauffage à 54°. J. ROCHE.

Sur le rôle de l'hydrogénase dans le métabolisme de Rhodobacillus palustris. Contribution à l'étude des Bactéries pourprées. IV; NAKAMURA H. (*Acta phytochim.*, 1938, **10**, 259-270). — *Rhodobacillus* peut employer non seulement le bleu de méthylène et les nitrates comme accepteur d'H_2, mais aussi O_2, S, les nitrites, les thiosulfates et les fumarates. La bactérie traitée par l'acétone ne peut pas réduire CO_2 en atmosphère d'H_2, réaction qui exige la présence de bactériochlorophylle et de la lumière. Au cours de la photosynthèse, *Rhodobacillus* produit SH_2 aussi bien à partir de S que des thiosulfates par action de l'hydrogénase. J. ROCHE.

Sur l'assimilation du carbone en présence d'hydrogène sulfuré chez les algues inférieures; NAKAMURA H. (*Acta photochim.*, 1938, **10**, 271-281). — Chez *Pinnularia* et *Oscillatoria* la respiration et l'assimilation de C ne sont pas affectées par la présence de SH_2, ce dernier pouvant participer à la photosynthèse comme chez les bactéries pourprées, suivant le schema : $CO_2 + 5\,H_2O + 2\,SH_2 = HCHO + H_2O + S$. J. ROCHE.

Recherches sur le p_H optimum pour la fumarase; IONESCU C. N., STANCIU N. et RADULESCU V. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1949-1952). — On détermine le p_H optimum pour la transformation réversible acide fumarique $\rightleftarrows$ acide *l*-malique, catalysée par la fumarase. En opérant dans les mêmes conditions, on trouve à partir de l'acide fumarique p_H 7,16, et en sens inverse p_H 8,33. Explication de cette divergence : le mécanisme de la réaction comprend : 1° la dissociation du substratum en solution alcaline (action plus forte avec l'acide malique) ; 2° un changement de degré de dispersion de l'enzyme. J. LENOIR.

La tyrosinase du champignon sauvage Lactarius piperatus; DALTON H. R. et NELSON J. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2946-2950). — Description du mode opératoire utilisé pour obtenir des préparations très pures de tyrosinase de *Lactarius piperatus*. La tyrosinase est une protéide cuprique dont la plus pure contient 0,23 0/0 de Cu, 1 mg. de produit sec correspond à 1000 unités crésolase et à 0,0027 γ de Cu par unité crésolase. Fe présent dans les préparations brutes de l'enzyme peut être éliminé par les méthodes d'adsorption. L'enzyme purifié ne présente pas de bandes définies d'absorption dans la région visible du spectre, différant en cela des hémocyanines ; on observe deux bandes d'absorption dans l'ultraviolet, une bande 273 mμ due au protéide et une bande vers 330 mμ due probablement à Cu. On a isolé, des préparations purifiées de tyrosinase, une substance cristallisée contenant 0,25 0/0 de Cu et 13,6 0/0 de N ; les solutions de ces cristaux ne sont que faiblement actives envers le *p*-crésol et le pyrocatéchol ; cette légère activité tend à augmenter avec le temps ; certaines solutions de tyrosinase fraîchement préparées possèdent la même tendance à un accroissement d'activité avec le temps. Le rapport des activités, vis-à-vis du *p*-crésol et du pyrocatéchol, des préparations de tyrosinase et du produit cristallisé est de 10 à 1. P. CARRÉ.

L'inactivation de la tyrosinase dans l'oxydation du pyrocatéchol; LUDWIG B. J. et NELSON J. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2601-2606). — La tyrosinase de *Psaliota campestris* est inactivée dans l'oxydation du pyrocatéchol L'inactivation à 25° correspond à une absorption constante d'oxygène de 100 ± 5 mm³ par unité d'enzyme ou de $3,3 \times 10^4$ mm³ par γ de Cu ; cette quantité d'oxygène est indépendante, de la vitesse d'oxydation du pyrocatéchol, de la concentration de O, de la concentration en ions H entre $p_H = 5$ à 7,5, et du rapport de l'activité catécholase à l'activité crésolase, mais elle dépend de la température. L'inactivation n'est pas déterminée par aucun des produits connus formés dans l'oxydation du pyrocatéchol, mais se produit au moment où celui-ci est oxydé. La tyrosinase de diverses origines consomme des quantités différentes d'O_2 ; la quantité totale d'O_2 consommé dans l'inactivation de préparations purifiées de *Lactarius piperatus*, à 25°, est de 400 ± 15 mm³ par unité, ou $1,7 \times 10^4$ mm³ par γ de Cu. L'addition d'un excès d'hydroquinone, avec de faibles concentrations de pyrocatéchol, intervenant comme réducteur de l'*o*-benzoquinone, exerce une action protectrice contre l'inactivation de l'enzyme ; l'acide ascorbique, qui réduit aussi l'*o*-benzoquinone, n'exerce aucune influence protectrice ;

l'acide benzoïque a une action retardatrice sur l'activité de l'enzyme envers le pyrocatéchol, mais n'a pas d'influence protectrice. P. CARRÉ.

Désamination hydrolytique des amino-acides; Weizmann C., Bergmann E. et Hirshberg (*Nature*, 1939, **143,** 723-724). — Sous l'influence de l'ultra-violet les amino-acides subissent une hydrolyse semblable à celle produite par les enzymes ; en présence d'O_2 on arrive à l'aldéhyde. Les auteurs ont vérifié qu'à partir de l'histidine on obtient NH_3 et un hydroxyacide, puis, en présence d'O_2, l'imidazolacétaldéhyde. A. LAVASTE.

Importance du cytochrome b dans le transport de l'hydrogène; Potter V. et Lockart E. (*Nature*, 1939, **143,** 942). — Cytochrome *b* et cytochrome *c* sont tous deux nécessaires comme agents intermédiaires pour l'oxydation de la dihydrocozymase et du succinate par O_2 moléculaire et les enzymes appropriés. A. LAVASTE.

Température d'activation du système urée-uréase; Sizer I. (*Nature*, 1939, **143,** 942-943). — L'énergie d'activation du système urée-uréase est indépendante de la pureté de l'enzyme utilisé ; le résultat est le même si l'enzyme est brut ou cristallisé. Cette énergie d'activation est déterminée par le potentiel oxydo-réducteur du milieu. A. LAVASTE.

Sur la présence d'une oxydase directe dans Pyrethrum cinerariaefolium; Covello M. (*Ann. Chim. App.*, 1939, **29,** 333-339). — Il existe dans *Pyrethrum cinerariaefolium* une oxydase « directe » constituée par le système enzymatique peroxydase + peroxyde. La présence de cette oxydase a été démontrée par la propriété qu'ont les diverses parties de la plante de libérer I_2 de IK. Cette oxydase a une action optimum à p_H 4,33-4,93 et à 35° environ. Le système enzymatique est rendu inactif par chauffage au-dessus de 75° ; il peut être extrait au moyen de l'alcool à 30°. M. MARQUIS.

Eau oxygénée et luminescence bactérienne; Nakamura H. (*Acta phytochim.*, 1939, **11,** 159-166). — *Micrococcus phosphoreus*, bactérie luminescente, ne présente aucune action catalasique, bien qu'aérobie. Ce fait est en contradiction avec la théorie de Wieland, en ce sens que les bactéries dégradent en général H_2O_2 provenant des processus déhydrogénants au moyen de leur catalase. Il en est ainsi dans le cas étudié parce que la luciférine réagit directement avec H_2O_2 et remplace à cet égard l'enzyme. En effet, on provoque la luminescence des bactéries à l'obscurité et en l'absence d'O_2 par addition d'H_2O_2, ce phénomène étant indépendant de la présence d'O_2 ou de catalase et insensible à l'action des inhibiteurs spécifiques des catalases (hydroxylamine). Enfin, alors que les bactéries jeunes fortement luminescentes détruisent intégralement H_2O_2 qu'elles produisent, ce corps apparaît dans les milieux contenant des bactéries vieilles produisant peu de lumière. J. ROCHE.

Sur le métabolisme du pollen. II; Okunuki K. (*Acta phytochim.* 1939, **11,** 28-63). — Ensemble de données sur la respiration du pollen de diverses espèces (*Lilium*, *Papaver*, *Thea*, *Camellia*). CO et CNK inhibent la respiration, l'action du premier ne s'exerçant qu'à l'obscurité. Le pollen contient les cytochromes *b* et *c*, ce dernier pouvant être extrait spécifiquement ; on y rencontre également l'indophénoloxydase, laquelle oxyde le cytochrome *c*. En dehors du système respiratoire, auquel participent ces corps, le pollen en contient un autre insensible à CNK et à CO et un système enzymatique catalysant les réactions de fermentation, dont les déhydrases ont été mises en évidence. J. ROCHE.

Sur une glucosedéhydrase anoxytrope de l'Aspergillus orizae. Recherches sur les déhydrases des moisissures; Ogura I. Y. (*Acta photochim.*, 1939, **11,** 127-143). — On a extrait d'*Aspergillus orizae* une glucosedéhydrase qui, contrairement à celle de Müller-Franke, ne peut pas réagir directement avec O_2. Les accepteurs d'H_2 qu'elle peut utiliser sont : la thionine, l'*o*-crésolindophénol, la quinone, tandis qu'elle ne peut pas transporter H_2 sur le cytochrome *c* et sur divers corps tels que le bleu Nil, le bleu de toluylène. Cette déhydrase transforme le glucose en acide gluconique; elle oxyde le mannose et le xylose, non l'arabinose, le rhamnose et l'acide glucose-6-sulfurique, et n'exige pas de coenzyme. Elle est insensible à FNa, CNK et CH_2I-COOH, mais est inhibée par les uréthanes. Son p_H optimum est à 7,8. Bien qu'elle ne réagisse pas directement avec O_2, elle le fixe en présence de thionine et d'oxydase de *Lactucarius*, en raison de la catalyse d'autoxydation du colorant d'oxydo-réduction par l'oxydase. J. ROCHE.

Nouvelles recherches sur le métabolisme de l'hydrogène dans les bactéries pourprées et remarques sur les relations existant entre les Thio- et Athiorhodacées. V. Sur le métabolisme des bactéries pourprées; Nakamura H. (*Acta phytochim.*, 1939, **11,** 109-125). — *Chromatium minutissimum* réduit en atmosphère d'H_2 le bleu de méthylène, les nitrates et nitrites, les sulfates, sulfites et thiosulfites à l'aide d'une hydrogénase. Il ne peut, en revanche, réduire S, comme *Chromatium* et l'absence ou la présence de granulations de S dans les diverses Rhodacées tient à la présence ou à l'absence du système permettant la réduction de celui-ci. Grâce à une hydrogènelyase, *Rhodobacillus* et *Chromatium* libérant H_2 aux dépens des acides formique, pyruvique, glycérophosphorique du glycérol, du glucose et elles peuvent réduire par leur hydrogénase les acides malique, fumarique, aspartique, l'aldéhyde glycérique, les hexosephosphates en présence d'H_2. J. ROCHE.

Sur la réductase des nitrates, nouvel enzyme du bacille pyocyanique. Recherches sur les réductions biologiques. II; Yamagata S. (*Acta phytochim.*, 1939, **11,** 145-158). — Le bacille pyocyanique contient une réductase spécifique des nitrates qu'elle transforme en nitrites et une réductase spécifique de ces derniers aux dépens desquels elle produit NH_3, NH_2OH, H_2N_2O, N_2. Ces deux enzymes ont pu être extraits des cellules bactériennes. La réductase des nitrates catalyse la réaction entre NO_3^- et un accepteur intermédiaire et, de ce fait, elle est inhibée par CNK et les uréthanes. De même pour la réductase des nitrites, bien que sa sensibilité à CNK soit beaucoup moindre. J. ROCHE.

Recherches sur les peroxydases; Yakushiji E. (*Acta phytochim.* 1939, **11,** 187-194). — Etude comparée de certaines propriétés de la peroxydase du lait, de *Rhus succedanea* et de *Raphanus acanthiformis* Cette dernière est spectroscopiquement identique à celle du raifort. Elle renferme, comme celle de *Rhus* la protohématine comme groupement prosthétique; toutefois l'enzyme de *Rhus* donne naissance par réduction à un pigment différent de la peroxydase du raifort et elle n'a pas pu être dissociée d'une oxydase de l'acide ascorbique, en sorte que l'on peut à titre d'hypothèse lui attribuer la propriété d'agir sur ce corps. La peroxydase du lait de Vache présente, à l'état réduite, le même spectre que celle du raifort, mais son absorption en présence de CNK est différente et, par ailleurs, non identique à celle des protohémochromogènes. Il est donc probable que la peroxydase du lait de Vache contient une hématine autre que la protohématine des

hémoglobines, tandis que celle-ci existe dans l'enzyme du raifort de *Rhus* et de *Raphanus*. J. ROCHE.

Oxydation du succinate par le muscle cardiaque ; STERN K. G. et MELNICK J. L. (*Nature*, 1939, **144,** 330). — La centrifugation d'un extrait de muscle cardque donne un dépôt qui ne catalyse pas l'oxydation du succinate en fumarate, bien qu'il contienne de la cytochrome-oxydase, des cytochromes *a*, *b*, *c* et de la la déshydrogénase succinique. Mais l'action catalytique est rétablie par l'addition d'un peu du liquide surnageant de la centrifugation. Il existe donc dans ce liquide un principe activant dont la présence serait nécessaire pour « accoupler » la déshydrogénase succinique et le système cytochrome + cytochrome-oxydase. J. LENOIR.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

Métabolisme minéral, croissance et symptomatologie de Rats soumis à un régime très déficient en phosphore ; DAY H. G. et MC COLLUM E. V. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 269-283). — Le régime ne contenait que 0,017 0/0 de phosphore, les autres constituants étaient en quantité normale. 73 Rats furent utilisés, 66 servirent aux études histopathologiques. 7 pour l'étude du métabolisme. La croissance fut faible pendant 5 à 6 semaines puis le poids s'abaissa et les animaux moururent 2 à 3 semaines plus tard. Pendant le traitement le dosage des principaux éléments de l'urine et des fèces montra que les teneurs en Na, K, Mg ne sont pas sensiblement modifiées, que des pertes importantes de calcium se font par l'urine, la plus grande partie du phosphore excrété se retrouvant dans les fèces. Les animaux montrèrent peu à peu des difficultés à marcher et à se tenir sur les pattes ; la respiration devint difficile et à la mort on trouva une raréfaction osseuse importante, le phosphore mobilisé se déposant en partie dans les tissus. M. T. REGNIER.

L'importance de l'élimination du phosphore dans la détermination du sodium sérique ; HALD P. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 133-142). — La détermination du Na dans les substances biologiques par la méthode à l'acétate d'uranium et de zinc conduit à de trop fortes valeurs si les phosphates ne sont pas éliminés. Ceci peut être effectué en ajoutant, avant la calcination, une goutte de solution de sulfate ferrique. M. T. REGNIER.

Teneur en soufre total, cystine et méthionine des globules sanguins de cinq espèces de mammifères ; BEACH E. F., BERNSTEIN S. S., HUMMEL F. C., WILLIAMS H. H. et MACY I. G. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 115-119). — Les dosages ont été effectués chez l'Homme, le Chien, le Cheval, le Mouton et le Bœuf. S total varie de 0,37 (Chien) à 0.60 (Homme). Les globules rouges du Bœuf contiennent la plus faible quantité de cystine, soit 0,38 0/0. Le Mouton, le Chien et le Cheval en contiennent deux fois plus et l'Homme environ 3 fois. Les globules sanguins du Cheval et du Chien contiennent 0,75 0/0 de méthionine tandis que ceux de l'Homme, du Bœuf et du Mouton en contiennent 1,24. M. T. REGNIER.

Métabolisme du tissu nerveux : phosphorylation dans le système nerveux central. I. Introduction, techniques et résultats. II. Comportement de P soluble au cours du repos relatif. III. Comportement de P soluble chez Bufo viridis intoxiqué par l'acide monoiodacétique. IV. Comportement de P soluble dans des purées d'organe fluorées ; CIACCO C. et CAPRI A. (*Boll Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1062-1071). — Ensemble de recherches sur les diverses fractions de P hydrosoluble du cerveau de *Bufo viridis* au cours de conditions expérimentales diverses ou *in vitro*, tendant à démontrer que le système nerveux central métabolise les glucides en les phosphorylant. En effet, d'une part le cerveau contient divers composés phosphorés facilement hydrolysables, comme le muscle et il est possible au cours de l'intoxication par CH_2I-COOH ou dans des purées de cerveau additionnées FNa, de constater une estérification notable des phosphates. De plus, les purées de cerveau additionnées de ClK présentent un enrichissement spontané notable en esters phosphoriques difficilement hydrolysables du type fructose-diphosphorique. J. ROCHE.

Le cuivre des organismes, considéré du point de vue de ses différences phylogénétiques, ontogénétiques et sexuelles. I. Différences phylogénétiques de la cupréine. II. Différences phylogénétiques de la teneur en fer et de l'indice Fe/Cu dans le sang ; KAMEGAI S. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **29,** 439-452, 453-466). — La répartition du Cu sanguin chez les Invertébrés est assez variable d'une espèce à l'autre en raison de la présence d'hémocyanine dans l'hémolymphe de certains. Dans l'ensemble, les Vertébrés inférieurs sont plus riches en Cu que les Vertébrés supérieurs et les femelles plus que les mâles, ce qui tiendrait à l'activité des glandes génitales femelles. La valeur du rapport Fe/Cu dans le sang est plus élevée chez les mâles, mais la teneur en Fe du sang est plus forte chez les femelles. Fe/Cu du sang est de plus en plus élevé au fur et à mesure que l'on remonte l'échelle des classes des Vertébrés. — **III. Recherches ontogénétiques sur le cuivre et le fer dans les embryons de Poulet. IV. Le rapport du fer au cuivre dans les tissus végétaux ;** ID. (*Ibid.*, **30,** 33-44 ; 45-54). — La teneur en Cu et Fe des embryons de Poulet diminue progressivement au cours de la croissance, l'appauvrissement relatif en Cu étant le plus rapide. Aucune différence à cet égard entre les animaux des deux sexes. Le rapport : Fe/Cu augmente, de ce fait, lentement pendant le développement des embryons. Les divers organes des épinards contiennent Fe et Cu dans un rapport peu variable, mais la teneur en ces métaux est différente dans la feuille, la tige et les organes reproducteurs. Ces derniers contiennent un excès de Fe chez les mâles et de Cu chez les femelles. Fe 0/0 (mg.) : Feuille = 1,192 ♂ et 0,982 ♀ ; Tige = 0,524 ♂ et 0,461 ♀ ; Org. reprod. = 3,750 ♂ et 0,832 ♀. Cu 0/0 (mg.) : Feuille = 0,063 ♂ et 0,090 ♀ ; Tige = 0,034 ♂ et 0,027 ♀ ; Org. reprod. = 0,255 ♂ et 0,179 ♀. J. ROCHE.

Hormone parathyroïdienne et équilibre physico-chimique du calcium et du phosphore. I. Electrophorèse du Ca et du P dans le dialysat du sérum de Chien parathyroïdectomisé. II. Electrophorèse du Ca et du P dans le dialysat du sérum de Chien traité à l'hormone parathyroïdienne ; PERETTI G. et MANCA B. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 165-165 ; 166-197). — Le sérum de Chien parathyroïdectomisé contient des combinaisons calciques diffusibles de poids moléculaire relativement élevé et subissant le transport cathodique ; leur taux est notablement plus grand dans le sérum des Chiens normaux. Les combinaisons phosphorées acido-solubles du sérum se comportent comme des anions et leur taux après parathyroïdectomie demeure sans changement. Le traitement des Chiens normaux par l'hormone parathyroïdienne ne provoque pas de modification significative dans le taux sanguin des composés calciques diffusibles subissant le transport électrique, tandis que celui des combinaisons phosphorées diminue. J. ROCHE.

La chlorémie de l'Homme normal; Gigli G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 343-344).— Valeurs moyennes (mg. Cl p. 100 cm^3) : chlorémie totale, 295; chlorémie plasmatique, 392 ; chlorémie globulaire, 182. J. ROCHE.

Elimination gastrique de ClNa et de SO_4Na_2 à la suite d'une injection intraveineuse de solution hypertonique des deux sels; Simon I. (*Boll. Soc. ital. Biol. sperim.*, 1939, **14**, 448-449). — A la suite de l'injection intraveineuse des deux sels, la teneur du suc gastrique en ceux-ci augmente : mais, alors que cette humeur devient plus riche en ClNa que le sang, il n'en est pas de même de SO_4Na_2. Le premier de ceso corps seul s'accumule donc dans le suc gastrique après son injection. J. ROCHE.

Action de l'hormone corticosurrénale sur les échanges d'eau et de sels; Adrarii F. et Scarlini F. (*Boll. Soc ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 563-564). — L'administration d'hormone corticosurrénale à l'Homme provoque une rétention spécifique de Na, dont l'élimination urinaire est alors réduite en proportion beaucoup plus grande que celle de Cl, sauf si la diurèse est très abondante. J. ROCHE.

Rapports entre le pancréas et le métabolisme du chlorure de sodium; Addarii F. (*Boll. Soc ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 692-694). — Les taux sanguins de Cl et de Na sont fortement abaissés chez le Chien dépancréaté et l'administration d'insuline aux aminaux tend à lui faire reprendre progressivement sa valeur normale. J. ROCHE.

Variations de la calcémie, de la phosphatémie et du rapport : Ca/P sanguin après traumatisme opératoire sur les os du crâne; Zanucchi G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 724-725). — Après traumatisme osseux opératoire (sur les os du crâne), Ca sanguin augmente de 10-15 0/0 dans les 24 heures et P minéral sanguin diminue de 20 0/0 environ. Ces phénomènes persistent à des degrés plus ou moins marqués jusqu'à la cicatrisation. J. ROCHE.

Les modifications des rapports : P/N et Ca/N dans les os des Rats en croissance après administration prolongée de BrNa; Tanzi B. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 728-730). — Quand des Rats en croissance reçoivent régulièrement BrNa, leur croissance est retardée et la composition des os se modifie de la manière suivante : diminution de N, P et Ca, augmentation des rapports P/N et Ca/N. J. ROCHE.

Sur les rapports: P/N et Ca/P dans le tissu osseux des Rats en croissance traités à l'hématoporphyrine; Tanzi B. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 730-732). — Légère diminution de la calcification du tissu osseux chez le Rat en croissance traité à l'hématoporphyrine (1-2 mg. par jour) pendant deux mois. J. ROCHE.

Sur l'influence de l'alimentation sur l'action de l'adrénaline. III. Le quotient : K/Ca sanguin dans diverses conditions alimentaires; Yoshio K. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **29**, 167-178). — La valeur du rapport K/Ca dans le sang total du Chien présente des variations importantes suivant la nature du régime alimentaire, la calcémie étant à cet égard moins stable que la kaliémie. Le rapport K/Ca augmente quand on appauvrit le régime en glucides ou quand on passe du régime mixte à une alimentation surchargée en glucides, en lipides ou en protides et, plus encore, au jeûne. Valeur moyenne normale : 2,7-2,9; valeurs extrêmes : 3,70-3,80. Toutes ces expériences ont été poursuivies sur des animaux recevant quotidiennement 0,15 mg. d'adrénaline p. kg. afin de les maintenir en état permanent d'excitation du sympathique. Les variations du rapport K/Ca seraient en relation avec l'intensité de l'excitation sympathicotonique de l'adrénaline dans les diverses conditions expérimentales adoptées. J. ROCHE.

Influence d'un travail intensif sur la teneur en potassium et en calcium des hématies et du plasma; Relwicz A. L. (*Pflüger's Arch* , 1939, **242**, 49-53). — Un travail épuisant élève la teneur en K des globules rouges, de même qu'il en accroît la résistance smotique. J. LANGLOIS.

Perméabilité des éléments figurés du sang et des cellules musculaires aux ions potassium; Hahn L., Hevsy G. et Rebbe O. (*Nature*, 1939, **143**, 021-1022). — L'étude a été faite *in vivo* par injection ous-cutanée au Lapin d'une solution de ClK contenant des ions K^+ radioactifs, utilisés comme indicateurs, et, *in vitro*, par agitation du sang avec la même solution. Les auteurs ont déterminé la répartition des ions K^+ dans les différents organes, dans le plasma et dans les éléments figurés du sang. A. LAVASTE.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

L'utilisation des corps cétoniques. I. L'influence de la nourriture et du glucose chez le Rat femelle néphrectomisé; Mirsky I. A., Nelson N. et Grayman I. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 179-186). — Les glucides diminuent la cétonurie due à l'administration orale de corps cétoniques, ainsi que l'avaient déjà observé Shapiro (*J. biol. Chem.*, 1935, **108**, 373) et Denel, Hallman et Murray (*J. biol. Chem.*, 1938, **124**, 385). Mais, contrairement à leurs conclusions, les glucides n'accélèrent pas l'utilisation des corps cétoniques par les tissus extrarénaux du Rat femelle. L'utilisation du β-hydroxybutyrate injecté par voie intra-veineuse à des Rates néphrectomisées est identique, qu'elles soient soumises au jeûne, nourries, ou qu'elles reçoivent du glucose. Les glucides n'exerceraient donc pas une action cétolytique mais ils diminueraient la cétonurie en épargnant la consommation des graisses et autres substances cétogènes. M. T. REGNIER.

Rapports entre l'hyperlipémie et l'hypercétomie dans l'hypoglycémie insulinique; Merlo P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 154-155). — L'administration d'insuline à dose provoquant une hypoglycémie de 0,35 g. p. 1000 environ modifie la lipémie et la teneur du sang en corps cétogènes chez l'Homme normal et le diabétique. Chez le premier, augmentation légère du taux des phosphatides et des stérides et abaissement du taux des glycérides allant de pair avec un enrichissement sanguin en corps cétogènes. Chez le diabétique augmentation très marquée des phosphatides, des stérides et des corps cétogènes, moindre pour les glycérides. J. ROCHE.

Sur l'indol. IX. Comportement du glycogène hépatique au cours de l'intoxication par l'indol; Macchia E. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, **13**, 1938, 1023-1024). — L'injection au Lapin de 30 mg. d'indol provoque une forte diminution du taux du glycogène hépatique sans modifier notablement la glycémie. J. ROCHE.

Vitamine B_1 et métabolisme des glucides; Morelli A. et d'Ambrosio L. (*Biol. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1935, **14**, 401-403). — L'administration de vitamine B_1 (aneurine) à la dose de 1-2 mg. par jour au Cobaye provoque une hyperglycémie progressive et un appauvrissement parallèle du foie en glycogène. J. ROCHE.

Action de l'acide nicotinique sur la glycémie; Grego G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 403-406). — L'injection au Chien d'acide nicotinique (5-15 mg. par kg.) provoque une hyperglycémie atteignant son maximum 3 heures après et disparaissant en 4-5 heures. J. ROCHE.

L'utilisation de l'acide lactique dans les préparations : cœur-poumon; Capraro V. et Fornaroli P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 329-331). — La diminution de la glycémie et de la lactacidémie dans le sang perfusant une préparation cœur-poumon traduit une disparition de ces corps dans les tissus beaucoup moins rapide que dans les conditions circulatoires normales, *in vivo*. J. ROCHE.

L'utilisation de l'acide lactique par le Chien éviscéré; Milla E. et Capraro V. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 469-471). — Contrairement à l'opinion courante, les viscères, en particulier le foie, ne présentent pas une aptitude particulière à fixer l'acide lactique présent dans le sang circulant. En effet l'injection d'acide lactique chez le Chien éviscéré provoque une hyperlactacidémie plus longue que chez le Chien normal, mais ce fait est uniquement dû au passage de quantités importantes d'acide lactique dans le sang chez le premier. Si l'on ne tient compte que du produit injecté, la courbe de lactacidémie en fonction du temps est pratiquement identique dans les deux cas. J. ROCHE.

L'utilisation de l'acide pyruvique par le Chien éviscéré; Capraro V. et Milla E. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 554-556). — Le Chien éviscéré perfusé avec du sang additionné d'acide pyruvique fait disparaître ce produit du milieu circulant avec la même vitesse que l'animal non éviscéré, compte tenu de la petite quantité de pyruvate libéré par les tissus du premier. Les viscères n'ont donc pas un rôle particulier dans le métabolisme des dérivés glucidiques apportés par le sang circulant. J. ROCHE.

L'utilisation de l'acide lactique par le Chien éviscéré; Milla E. et Capraro V. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim* , 1939, **14**, 469-471). — L'acide pyruvique ajouté au sang circulant dans une préparation cœur-poumon en disparaît progressivement, une partie importante de ce corps se transformant en acide lactique. La consommation du glucose sanguin par la préparation étant du même ordre que si l'on ajoute au sang de l'acide lactique, ces expériences ne permettent pas de décider lequel des deux corps étudiés est le produit intermédiaire primitif du métabolisme du glucose. J. ROCHE.

Comportement de la glycémie capillaire et veineuse au cours de l'hyperinsulinisme provoqué grave; Geriola F. et Messina R. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13**, 1137-1139). — L'hypoglycémie provoquée chez l'Homme (schizophrénique en traitement) par administration de 100 unités d'insuline, puis de 250 g. de saccharose 2 h. 30 après, est toujours plus marquée (de 0,30 g. p. 1000 environ) dans le sang capillaire que dans le sang veineux. Ce fait, inverse de celui observé par Cori et Cori chez le Lapin, est probablement dû à une glycogénolyse musculaire importante par hyperadrénalinosécrétion. J. ROCHE.

Relation entre la créatine et l'action glycogénoformatrice des acides biliaires; Sugiyama G. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **29**, 97-104). — La glycogénogenèse du foie chez le Rat est augmentée par l'ingestion de créatine, surtout en présence de tampon de phosphate ou d'acide cholalique. Il est donc probable que la glycogénogenèse hépatique due aux acides biliaires n'est pas seulement le fait d'une augmentation du métabolisme des nucléines, mais aussi au déplacement de l'équilibre créatine-créatinine au bénéfice de la créatine. J. ROCHE.

L'action de l'hormone cortico-surrénale sur le taux de glycogène hépatique chez le Rat hypophysectomisé; Fitz Gerald O. et Verzar F. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **242**, 30-34). — La teneur en glycogène du foie du Rat à jeûn, hypophysectomisé depuis 8 heures, diminue considérablement (262 mg. pour 100 g. de foie 1836 mg. chez les témoins). Le traitement par l'hormone cortico-surrénale réduit cette perte en glycogène. J. LANGLOIS.

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Les lipides sanguins des Chiens à canaux pancréatiques liés; Entenman C., Chaikoff I. L. et Montgomery M. L. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 121-132). — L'occlusion complète des canaux pancréatiques produit, au bout d'un temps variable (2 à 14 semaines), une chute du taux des lipides sanguins. Si l'on administre du pancréas, aussitôt après que la ligature a été faite, le taux des lipides ne varie pas. Si l'addition de pancréas au régime du Chien à canaux pancréatiques liés ne débute que lorsque la teneur en lipides est déjà nettement abaissée, on constate une rapide élévation de la concentration de tous les constituants lipidiques du sang. Les résultats sont superposables, qu'il s'agisse d'un Chien à canaux pancréatiques liés ou d'un Chien pancréatectomisé traité par l'insuline. D'où la conclusion que l'action sur les lipides est due dans les deux cas à l'absence dans le tractus intestinal d'une substance provenant de la sécrétion externe du pancréas. M. T. REGNIER.

L'échange des phosphatides entre le plasma et les organes; Hahn L. et Hevesy G. (*Nature*, 1939, **144**, 204-205). — Ayant administré du phosphate de sodium actif à un Lapin A, on injecte le lendemain son plasma, qui contient des phosphatides, à un Lapin B. Des prises de sang de ce dernier montrent la disparition des phosphatides en 1 h. 1/2. Ayant tué ce Lapin au bout de 4 heures, on retrouve 32 0/0 des phosphatides dans le foie, 3 0/0 dans les muscles et le reste réparti dans les autres organes. Quoique très rapide, la pénétration des phosphatides à travers les parois des capillaires l'est moins que celle des électrolytes (comparaison avec ClNa). J. LENOIR.

Sur la teneur des tissus en céphalines polyéthyléniques au cours de l'avitaminose C; Sueyoshi Y. et Michimoto H. (*J. Biochem., Japon*, 1939, **30**, 155-158). — La teneur des divers tissus en céphalines riches en acides gras polyéthyléniques a été étudiée chez le Cobaye normal ou scorbutique. Il existe une très forte diminution de celle-ci au cours de l'avitaminose, l'appauvrissement du sang en céphalines étant particulièrement important. J. ROCHE.

Décarboxylation de l'acide acétylacétique par action du sang d'Homme normal ou diabétique; Baccari V. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14**, 400-401). — L'acide acétylacétique donne naissance à l'acétone dans le sang, *in vitro*, avec la même intensité chez l'Homme normal et chez le diabétique. Il est donc probable que l'augmentation de l'acétonémie chez ce dernier est due à une augmentation primitive du taux de l'acide acétylacétique. J. ROCHE.

Variations physiologiques de la cholestérolémie en relation avec l'âge; B. Manca (*Boll. Soc. ital. di Biol sperim.*, 1939, **14**, 446-448). — Augmentation progessive du taux de la cholestérolémie en fonction

de l'âge chez le Cobaye (de 0,658 à 0,920 mg. 0/0 en moyenne, du 30e au 140e jour de la vie). J. ROCHE.

Action de l'éther éthylique sur les échanges du cholestérol ; PENNETTA G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 597. — Après injection de 1-2 cm^3 d'éther à un adulte normal, le taux de cholestérol dans le sang augmente en 30 minutes de 10 à 20 0/0 et redevient normal ou inférieur à la normale en 4 heures. J. ROCHE.

Hypercholestérolémie par photosensibilisation ; TESSINO A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **13,** 1151-1153). — Des Lapins photosensibilisés par les sels de quinine ou l'hématoporphyrine présentent après exposition au soleil une forte hypercholestérolémie (de 30 à 50 0/0). J. ROCHE.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Etude du métabolisme de la créatine et de la créatinine. I. Méthodes enzymatiques spécifiques pour l'analyse de la créatine et de la créatinine dans les tissus ; MILLER B. F., ALLINSON M. J. C. et BAKER Z. (*J. biol. Chem.*. 1939, **130,** 383-391). — La créatine transformée en créatinine est dosée, au moyen de la réaction colorée avec les picrates alcalins, avant et après incubation avec un enzyme spécifique, déterminant la décomposition de la créatinine. La créatinine est extraite des tissus avec de l'eau chaude et déterminée par une modification de la méthode de Miller et Dubos (*J. biol. Chem.*, 1937, **121,** 447 et 457). **— II. La répartition de la créatine et de la créatinine dans les tissus du Rat, du Chien et du Singe ;** BAKER Z. et MILLER B. F. (*Ibid.*, p. 394-397). — Valeurs comparables à celles données par les autres modes de dosage pour les muscles et les testicules. Chiffres beaucoup plus faibles pour plusieurs tissus et notamment le foie. Il existe un rapport constant entre la créatine vraie et la créatinine dans les différents tissus. M. T. REGNIER.

L'utilisation de composés soufrés pour la croissance ; ROSE W. C. et RICE E. E. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 305-323). — Les effets, sur la croisssance, de la *d.l*-homocystine, de la *d.l*-homocystéine, de la thiolactone du chlorhydrate de la *d.l*-homocystéine ont été recherchés sur de jeunes Rats qui recevaient dans leur nourriture de fortes proportions de ces amino-acides purifiés, le régime étant d'autre part privé de cystine et de méthionine. L'action des trois substances étudiées dépend de la nature des autres constituants du régime. L'addition de vitamine B sous forme de lait concentré et d'extrait de tikitiki permet une croissance subnormale des animaux. D'autre part l'addition de thiamine, de riboflavine, d'acide nicotinique et de petites quantités de ryzamine B provoque un arrêt de la croissance ou même une perte de poids. La possibilité pour l'organisme de synthétiser la méthionine à partir des composés soufrés étudiés est plus ou moins grande suivant la catégorie de substances ajoutées au régime. M. T. REGNIER.

Sur la biochimie des anémies. Azote résiduel du sang et composés azotés non protéiques sanguins ; STOLFI G., PROVENZALE L. et DE AMIAS D. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 113-114). — L'étude des variations de N résiduel du sang au cours de l'anémie provoquée expérimentalement chez le Lapin par divers procédés (saignée + injection de phénylhydrazine, de saponine, de toluylènediamine) a montré que dans la plupart des cas l'anémie ne provoquait pas de modifications importantes du taux des constituants azotés non protéiques sanguins. Toutefois, l'anémie due à la toluylènediamine va de pair avec une légère augmentation du taux de l'urée et des corps créatiniques dans le sang. J. ROCHE.

L'azote aminé du sang après introduction d'acide chlorhydrique dans l'estomac ; BACCARE V. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 222-224). — Aucune modification appréciable de NH_2 (non protéique) du sang par administration de ClH. J. ROCHE.

Sur le comportement du glutathion des tissus dans diverses conditions expérimentales. I. Le glutathion du foie et des capsules surrénales chez le chien normal, éthyroïdé, parathyroïdectomisé traité ou non par la parathormone ; CACCIALANZA P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 307-309). — Les chiens privés de thyroïde ou de parathyroïde ont une glutathionémie réduite d'environ 20 0/0, mais la teneur en glutathion de leur foie ou de leur surrénale est normale. En revanche les animaux parathyroïdectomisés traités à la parathormone ont le sang, le foie et la surrénale plus pauvres en glutathion que les chiens normaux. J. ROCHE.

Comportement des diverses fractions de l'azote résiduel du sang dans le shock traumatique ; STOLFI G. et PROVENZALE L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 661-662). — Le shock traumatique provoque chez le Lapin une augmentation notable du taux sanguin de l'urée et de la créatinine, mais non de l'acide urique, des acides aminés, de la créatine. J. ROCHE.

Sur les variations de la glutathionémie dans diverses conditions expérimentales. IV. La glutathionémie des animaux thyro-parathyroïdectomisés traités au glutathion ; CACCIALANZA P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1107-1108), — La glutathionémie s'abaisse considérablement après thyro-parathyroïdectomie chez le Chien et elle est en partie restaurée par administration d'hormone parathyroïdienne tandis que les phénomènes tétaniques s'atténuent simultanément. Chez le Cobaye ayant reçu des injections de toxine tétanique, le choc insulinique peut être fortement diminué par administration de glutathion, les phénomènes tétaniques réapparaissant quand le taux du tripeptide décroît à nouveau dans le sang. Il est donc possible qu'il existe un rapport direct entre la glutathionémie et l'excitabilité neuro-musculaire. J. ROCHE.

La non utilisation des protides pour un but énergétique au cours du travail musculaire et la signification physiologique de la créatininurie ; MARGARIA R. et FOA P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1121-1122). — Le passage du repos au travail musculaire plus ou moins intense n'entraîne pas chez l'Homme une augmentation de l'excrétion urinaire de N total, de créatine et de créatinine ; seul le jeûne au cours de l'expérience peut modifier l'excrétion de ces substances. On en déduit que les protéides endogènes ne sont pas normalement utilisés pour la couverture des besoins énergétiques au cours du travail. Il existerait une interdépendance nette entre l'azoturie totale et la créatininurie, ce qui n'est pas en accord avec les théories considérant la créatininurie comme un test assez spécifique de l'intensité du métabolisme endogène. Aucune modification de l'excrétion des acides organiques en cours du travail. J. ROCHE.

Dégradation des acides aminés et protéides sériques. I. La L(+) arginine dans les filtrats de déprotéidisation sanguins après son administration ; DIRR K. et STREHLE J. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 55-64). — L'ingestion ou l'injection de *l*(+)-arginine provoque chez l'Homme et le Lapin une hyperargininémie de très courte durée, ne dépassant pas 1 h. 30. Les modifications du taux de l'arginine dans ces conditions ne peuvent pas servir de test du fonctionnement hépatique, comme on pouvait l'espérer

étant donné l'argininolyse hépatique donnant naissance à de l'urée suivant le schéma de Krebs. J. ROCHE.

Dégradation des acides aminés et protéides sériques; DIRR K. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 65-82). — Après ingestion ou injection de *l* (+) arginine à l'Homme ou au Lapin, le sérum s'enrichit en un protéide, probablement d'origine hépatique, contenant de l'arginine à un taux élevé. Cette néoformation de protéide porte probablement sur la totalité de l'arginine administrée. La présence de ce corps dans le sérum est de courte durée, car il disparaît de la circulation en quelques heures, l'uréoémie présentant une augmentation parallèle de son taux. Il est donc probable que le protéide prenant naissance après administration d'arginine est métabolisé rapidement. J. ROCHE.

PIGMENTS.

Métabolisme de l'hémoglobine et des porphyrines dans diverses anémies, en particulier au cours de l'anémie pernicieuse; COTTI L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 710-713). — Augmentation de l'excrétion des porphyrines par l'urine et surtout par les fèces au cours des ictères hémolytiques et de l'anémie pernicieuse. J. ROCHE.

Sur les corps intoxylogènes, in vivo, de la série de l'acide o-nitrocinnamique; BÖHM F. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 1-8). — L'administration au Lapin d'*o*-nitrostyrol provoque une très forte excrétion urinaire d'indol (indican), celle d'acide *o*-nitrocinnamylformique une faible indicanurie, tandis que ni l'acide *o*-nitrocinnamique, ni l'*o*-nitrocinnamylméthylcétone, ni la cétone *o*-nitrophényl-β-lactique ne sont indoxylogènes. J. ROCHE.

Recherches sur le métabolisme des porphyrines; WALDENSTRÖM J. et WENDT S. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 157-162). — L'administration au Lapin de diméthylsulfone-diméthylméthane provoque une excrétion inconstante de coproporphyrine, avec des traces d'uroporphyrine, par le rein. Par contre, après ingestion de sulfonal, le Lapin excrète en abondance de la coproporphyrine et une petite quantité de porphyrines insolubles dans l'éther, mais pas de porphobilinogène. L'injection intraveineuse de ce dernier provoque l'élimination d'une urine identique à celle des porphyriques aigüs (présence de porphobilinogène, réaction d'Ehrlich positive, formation de porphobiline par chauffage en présence de ClH, présence d'une porphyrine insoluble dans l'éther et soluble dans l'acétate d'éthyle à p_H : 3,2). J. ROCHE.

RATIONS-VITAMINES.

Rachitisme expérimental par administration de carbonate de béryllium; BUSINCO L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 648-651). — Le rachitisme au béryllium peut être obtenu in utero ou chez des animaux (Rats) en période d'allaitement dont les mères reçoivent le carbonate de ce métal. Il n'est pas curable par la vitamine D et n'est pas assimilable à celui produit par diverses carences ou déséquilibres alimentaires ; il est le résultat de phénomènes toxiques. J. ROCHE.

Absorption des divers lipides alimentaires au cours de la lactation; FRONTALI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1057-1061). — La femme en lactation recevant dans ses aliments divers corps gras assimile ceux-ci inégalement, le coefficient d'utilisation étant 93,9 0/0 pour l'huile d'olive, 91,3 0/0 pour celle de soja, 90,8 0/0 pour celle de pavot, 82,7 0/0 pour celle de lin. 74,6 0/0 pour celle de sésame, 72,4 0/0 pour celle de coco, 50 0/0 pour le beurre, 97,7 0/0 pour le trioléide et 47,8 0/0 pour un mélange de 2 0/0 de tripalmitide et 1 0/0 de tristéaride. Il n'existe néanmoins aucun rapport direct entre l'indice d'I_2 des corps gras et leur coefficient d'utilisation digestive. Une conséquence pratique de ce travail est la mise en évidence de l'avantage que présente l'ingestion de trioléide sur celle du beurre chez la nourrice. J. ROCHE.

Sur le métabolisme du Cobaye au cours du scorbut expérimental. I. Utilisation des glucides, des lipides et des protides. II. Métabolisme du calcium et du phosphore; CIOGLIA L. et INFANTELLINA F. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 410-411 et 411-412). — L'action progressive du scorbut sur la résorption intestinale des protides, le trouble de l'assimilation de ces constituants alimentaires disparaissent par administration de vitamine C. Diminution moins nette de la résorption des lipides et pas d'action certaine du scorbut sur l'assimilation des glucides. L'évolution de la carence va de pair avec une diminution progressive de la résorption intestinale de Ca et de P et un appauvrissement des os en sels, l'ingestion de vitamine C permettant une restauration des os et améliorant l'assimilation de Ca et de P. J. ROCHE.

Sur l'influence du régime lipidoprotidique sur la synthèse de l'acide hippurique: HARA T. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **30,** 159-178). — Ensemble d'expériences sur l'influence de la nature du régime sur la production d'acide hippurique chez le Lapin. Le jeûne et le régime lipidoprotidique diminuent toujours l'excrétion d'acide hippurique chez des animaux antérieurement soumis à une alimentation mixte. De même la formation d'acide hippurique provoquée par ingestion d'acide benzoïque est toujours plus grande quand le régime contient des glucides. On note parallèlement une diminution du taux du glycogène hépatique après une période alimentaire lipidoprotéidique. J. ROCHE.

L'effet du jus d'orange sur l'assimilation du calcium; LANFORD C. S. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 87-95). — De jeunes Rats, en période de croissance (28e au 60e jour), augmentent apparemment plus de poids (environ 10 0/0) si l'on ajoute à leur régime du jus d'orange. De plus, la proportion du calcium retenu par l'organisme, dépasse de 8 0/0 environ celle des animaux témoins. Les témoins sont élevés dans des conditions identiques à celles des animaux traités ; ils sont du même sexe et proviennent de la même portée. M. T. REGNIER.

Rapport entre la nature du complexe vitaminique B ajouté et la possibilité pour l'homocystine de remplacer la méthionine dans le régime; DU VIGNEAUD V., DYER H. M. et KIES M. W. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 325-340). — Résultats analogues à ceux de Rose et Rice. Hypothèse d'un facteur ou de facteurs existant dans le tikitiki et le lait concentré, mais absent ou en trop faible quantité dans le mélange de thiamine, riboflavine, acide nicotinique et ryzamine B pour permettre l'utilisation de l'homocystine par l'animal privé de méthionine. M. T. REGNIER.

Sur la faible accumulation de la vitamine A dans l'œuf de Poule et dans le foie de Poussin; VERMES M., MEUNIER P. et RAOUL Y. (*C. R.*, 1939, **209,** 578-581). — L'étude cinétique de la réaction de Carr et Price a permis de trouver 300 à 800 U. I. de vitamine A dans l'œuf de Poule. Dans le foie de Poussin on ne retrouve après 3 jours que le tiers en moyenne de la quantité de vitamine du jaune. Ces chiffres apparaissent bien faibles en regard des besoins de l'animal qui sont environ de 10 à 20 U. I. par jour depuis l'éclosion jusqu'à 5 semaines. La vitamine doit donc être administrée au Poussin par petites doses, fréquentes, et non en une dose massive unique. Y. MENAGER.

Besoins en acide nicotinique chez les Insectes : un test biologique de l'acide nicotinique ; Rubinstein D. et Shekun L. (*Nature*, 1939, **143,** 1064-1065). — L'acide nicotinique est identifié au composant de la vitamine B indispensable au développement des *Galleria Melonella*. En utilisant de jeunes larves de *Galleria* et en suivant leur évolution il est possible de caractériser de très faibles quantités de ce corps. A. LAVASTE.

Forme active de la vitamine B_1 dans les tissus; Banga I., Ohoa S. S. et Peters R. A. (*Nature*, 1939, **143,** 764). — A l'aide de préparations à base de cervelle de Pigeon avitaminé, les auteurs ont réalisé des milieux de 2 types ; les uns donnant un bon effet de catatoruline avec de faibles quantités de cocarboxylase et aucun avec la vitamine B_1, les autres qui ont un effet suffisant avec de fortes quantités de vitamine B_1 comme avec de faibles quantités de cobarboxylase. Les auteurs trouvent que la forme active de la vitamine B_1 dans le tissu du cerveau est phosphorylée. A. LAVASTE.

Acide nicotinique, pentose-nucléotides et anémie ; Mc Gowan J. P. (*Nature*, 1939, **144,** 244-245). — Revue des travaux qui ont mis en lumière le rôle de l'acide nicotinique et de l'extrait de foie (qui contient de la nicotinamide) dans la guérison de l'anémie. Tentative d'interprétation de la pathogénie de l'anémie. L'acide nicotinique est un adjuvant nécessaire dans la formation, avec les nucléotides, d'un système coenzyme permettant l'accomplissement d'importantes fonctions intracellulaires. J. LENOIR.

La prévention de la pellagre par l'acide nicotinique ; Visco S. (*Ricerca*, 1939, **10,** 779-782). — Les recherches expérimentales entreprises sur 7.000 enfants de la région de Venise ont montré que l'acide nicotinique est efficace dans la prévention de la pellagre. Son administration, qui est effectuée sous forme de son sel sodique, a provoqué, dans 20 0/0 des cas, des phénomènes vasomoteurs qui sont cependant de brève durée. On poursuit actuellement les recherches sur l'élimination de l'acide nicotinique. G. LAPLACE.

Influence de l'avitaminose B totale et du déséquilibre alimentaire glucidique aigu sur les facteurs d'oxydo-réduction tels que le glutathion et l'acide ascorbique chez le Pigeon ; Lecoq R. et Flender F. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1939, **46,** 387-394). — L'avitaminose B totale et le déséquilibre alimentaire glucidique aigu entraînent des modifications appréciables de la teneur des tisssus du Pigeon en glutathion et en acide ascorbique. E. CATTELAIN.

L'excrétion de l'aneurine après injection de cocarboxylase ; Wessenbrink H. G. et Goudsmit J. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1939, **24,** 305-309). — Le rein du Rat n'excrète pas la cocarboxylase. Après injection massive de celle-ci on ne retrouve dans l'urine que l'aneurine libre. Il en serait de même chez d'autres Mammifères. J. LANGLOIS.

Etude du métabolisme de la vitamine B_1 chez le Rat, à l'aide de la méthode de culture de Drosophile ; Van't Hoog D. E. G. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1939, **24,** 1-24). — Le temps nécessaire à la formation des chrysalides de Drosophile en culture pure sur milieu synthétique est lié à la teneur en aneurine de ce milieu. La teneur en vitamine B_1 des Rats carencés (50 μg contre 300 μg normalement) se rétablit rapidement après ingestion d'aneurine ; celle des Rats normaux (cerveau 2-3 μg, foie 18 μg par gramme) n'est pas modifiée. J. LANGLOIS.

La synthèse de la vitamine B_1 à partir des constituants de pyrimidine et thiazol dans les tissus animaux ; Abderhalden E. et R. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **243,** 85-93). — La synthèse de l'aneurine est réalisée *in vivo* et *in vitro* par des extraits d'organes de Lapin, Pigeon, Rat, à partir de ses 2 composants : bromydrate de 2-méthyl-4-amino-5-bromméthylpyrimidine et 4-méthyl-5-hydroxyéthyltriazol (p_H optimum 6-7). La synthèse *in vitro* n'est pas possible (pas de guérison de l'avitaminose) si l'on substitue au composant pyrimidique son dérivé déméthylé en 2 ; avec le dérivé éthylé en 2, faible synthèse *in vitro*, pas d'activité vitaminique. J. LANGLOIS.

La synthèse de la vitamine B_1 à partir du thiazol et du composant pyrimidinique dans les tissus animaux ; Abderhalden E. et R. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **242,** 558). — *In vivo*, le Pigeon réalise la synthèse de l'aneurine à partir de ses deux composants. *In vitro*, le foie, le cœur et le muscle de Pigeon effectuent aussi cette synthèse (rendement 11,5 0/0). J LANGLOIS.

Changements dans la consommation de l'oxygène (métabolisme de base) par diminution de l'apport en vitamine C ; Baucke J., Brieger H. et Wachholeler K. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **242,** 269-274). — Chez le Cobaye, la ration en vitamine C doit être sensiblement plus élevée que la dose strictement anti-scorbutique, sinon on observe des troubles d'hypovitaminose qui se traduisent notamment par l'inconstance du métabolisme de base. J. LANGLOIS.

La vitamine C dans l'urine humaine et les substances autonomotrophes. III. Action de la prostigmine ; Michetti G., Bartolini B. et Roncallo E. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1938, **13,** 1140-1142). — L'administration de prostigmine provoque une diminution de l'excrétion urinaire d'acide ascorbique chez l'Homme, laquelle porte principalement sur la fraction oxydée de la vitamine. J. ROCHE.

Parathyroïdes, vitamine C et fractures expérimentales ; Giangrasso G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 525-527). — L'ablation des thyroïdes et des parathyroïdes chez le Rat ralentit fortement la formation du cal des fractures des os de la patte antérieure. L'administration de vitamine C aux animaux opérés provoque une accélération marquée de la consolidation osseuse. J. ROCHE.

Fractures expérimentales et vitamines D et C ; Giangrasso G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1935, **14,** 522-524). — La vitamine C administrée à la dose de 10 mg. par jour à des Lapins porteurs d'une fracture humérale favorise la formation du cal tandis que la vitamine D est sans action sur la rapidité de l'évolution de celui-ci. J. ROCHE.

Doses excessives de vitamine C et fractures expérimentales ; Giangrasso G. et Gangitano G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 531-534). — Des Lapins à radius fracturé ont été traités quotidiennement par 50 ou 100 mg. d'acide ascorbique. A cette dose la vitamine C exerce une action défavorable sur l'évolution de la fracture et leur calcémie est légèrement inférieure à celle des animaux témoins tandis que celle de la phosphorémie est augmentée chez les Lapins recevant 50 mg. de produit. La vitamine C exerce une action nocive, à forte dose, surtout dans la phase initiale de la formation du cal. J. ROCHE.

Sur l'action de l'acide ascorbique à forte dose dans l'organisme humain adulte normal ; Adrarii F. et Jasonii E. (*Boll. Soc. ital. Biol. sperim.*, 1939, **14,** 565-567). — L'administration à l'Homme de très fortes

doses (1 g.) d'acide ascorbique ne provoque aucune hypervitaminose toxique en raison de la rapide élimination urinaire du produit. Aucun effet toxique de la vitamine C, laquelle conserve son action favorisante sur la glycogénogénèse hépatique, même à très forte dose.

J. ROCHE.

Rôle du manganèse dans la synthèse biologique de l'acide ascorbique ; RUDRA M. N. (*Nature*, 1939, **143,** 811). — Des essais réalisés *in vivo* et *in vitro* ont montré que la formation de l'acide ascorbique dans les tissus et particulièrement dans le foie du Rat était favorisée quand les solutions de mannose ou de galactose injectée contenaient de faibles quantités de Cl_2Mn.

A. LAVASTE.

La diathésie exsudative alimentaire, conséquence du manque de vitamine E ; DAM H. et GLAVIND J. (*Nature*, 1939, **143,** 810-811). — Cette maladie provoquant un dépôt de plasma sous la peau est causée par le manque de vitamine E ; elle peut être combattue par le *d.l*-α-tocophérol ou par des sources naturelles de vitamine E.

A. LAVASTE.

Recherches sur la vitamine P ; MORII S. (*J. Biochem. Japon*, 1939, **29,** 487-501). — La résistance des capillaires à la pression et leur perméabilité ne sont pas seulement sous la dépendance de la vitamine P alimentaire. Aussi les expériences poursuivies pour étalonner la valeur de diverses substances en tant que vitamine P ou précurseur de celle-ci doivent-elles être, interprétées avec prudence. Les vitamines C, K et B, certains acides naturels présentent la même action que la vitamine P sur les capillaires.

J. ROCHE.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

L'effet de la cystéine sur les hormones gonadotropes ; FRAENKEL-CONRAT H., SIMPSON M. E. et EVANS H. M. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 243-249). — Il existe une différence marquée dans l'action de la cystéine sur les hormones gonadotropes selon leur origine. 40 parties de cystéine sont mises en contact avec 1 partie d'hormone en solution à p_H 7,7 pendant 2 jours à 23°. L'hormone gonadotrope hypophysaire provenant de l'urine d'homme ou de femme (sujets normaux) est complètement inactivée tandis que celle provenant de l'urine de femme enceinte ou du sang de jument gravide n'a pas perdu de son activité dans les mêmes conditions.

M. T. REGNIER.

Transformation par l'homme de l'hormone testiculaire, la testostérone, en androgène urinaire, l'androstérone ; DORFMAN R. I., COOK J. W. et HAMILTON J. B. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130,** 285-295). — L'administration par voie intramusculaire ou orale de propionate de testostérone à des sujets atteints de déficience hormonale testiculaire produit une augmentation des substances androgènes actives de l'urine, représentées surtout par l'androstérone. Après ingestion de 501 mg. de testostérone on retrouve dans l'urine 1040 U. I. de substances androgènes dont 400 U. I, soit 38 0/0 d'androstérone isolés de la fraction cétonique de l'extrait urinaire. Les intermédiaires possibles de la transformation de la testostérone en androstérone sont discutés.

M. T. REGNIER.

Recherches de substances œstrogènes dans le suc gastrique ; MICHETTI G. et BETTRAMI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 513-514). — Absence d'hormones œstrogènes dans le suc gastrique au cours de la grossesse.

J. ROCHE.

Action du facteur duodénal antidiabétogène sur l'action antiinsulinique du principe glycotrope de l'antéhypophyse ; DE BARBIERI A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 674-676). — L'injection intraveineuse du principe glycotrope antéhypophysaire inhibe totalement l'action hypoglycémiante de l'insuline chez le Lapin et l'administration de facteur duodénal antidiabétogène par voie buccale, deux heures avant injection du principe glycotrope antéhypophysaire, restaure la sensibilité initiale des animaux à l'insuline.

J. ROCHE.

Mécanisme de l'action antiinsulinique des extraits glycérolés d'antéhypophyse ; BARENGHI G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **13,** 1139-1140). — Etude comparée de l'hyperglycémie alimentaire chez des Hommes recevant ou non une injection d'extrait antéhypophysaire. Les courbes glycémiques évoluent identiquement dans tous les cas, mais l'administration d'extrait antéhypophysaire va toujours de pair avec une diminution de la différence existant normalement entre les glycémies artérielle et veineuse. Il est possible que ce fait soit dû à un abaissement de la consommation du glucose au niveau des capillaires, ayant son origine dans un antagonisme de l'hormone antéhypophysaire et de l'insuline.

J. ROCHE.

Action de l'insuline et du facteur duodénal antidiabétogène sur l'acidose cétogène expérimentale ; DE BARBIERI A. et PUZZUOLI D. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 676-678). — Des Lapins à jeun depuis 48 heures présentent une acétonémie double de celle existant après 24 heures d'inanition, puis la cétonémie diminue et se maintient au même taux qu'après un jeûne de 24 heures. L'administration d'acétylacétate de Na à la dose de 1 g.kg. après 72 heures d'inanition augmente l'acétonémie de 200 0/0, les valeurs normales étant à nouveau observées 48 heures après. Après administration de facteur duodénal antidiabétogène avant celle d'acétylacétate de Na, l'augmentation de l'acétonémie est beaucoup plus faible et il ne se produit pas d'acétonurie. De même après injection d'insuline. L'effet des deux hormones est attribué à une augmentation de la cétolyse physiologique.

J. ROCHE.

L'action de l'extrait corticosurrénal sur le métabolisme azoté ; ADDARII F. et SCARLINI F. (*Boll. Soc. ital di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 691-692). — L'hormone corticosurrénale provoque chez l'Homme adulte une rétention de N alimentaire nette, laquelle tiendrait à une action eutrophique cellulaire.

J. ROCHE.

Influence de la rate sur la formation dans le foie de substances stimulant l'hématopoïèse ; FOA P. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **13,** 1184-1186). — Un jeûne de 10 jours provoque chez le Pigeon une anémie importante dont on a essayé d'empêcher la production par injection d'extrait de foie de Lapin normal ou splénectomisé. L'administration d'extrait de foie d'animal normal est à cet égard plus active que celle d'extrait hépatique de Lapin splénectomisé, ce qui tiendrait à une réduction de la production de substance antianémique par le foie après ablation de la rate.

J. ROCHE.

Hypospadias et non descente des testicules causés chez le Rat par la progestérone ; BURROW H. (*Nature*, 1939, **143,** 858). — L'auteur montre que les trois types d'hormones (progestérone, œstrone, testostérone), injectés à des Rats, produisent des effets semblables : hypospadias chez les femelles et retard dans la descente des testicules chez les mâles.

A. LAVASTE.

Activités multiples de l'anhydro-oxy-progestérone ; EMMENS C. et PARKES A. (*Nature*, 1939, **143,** 1064). — Ce corps a des propriétés métrotropiques, androgènes et œstrogènes. Son administration *per os* ou par injection produit de la même façon une augmen-

tation du poids de l'utérus chez des Rats ou des Souris ayant subi l'ovariectomie. A. LAVASTE.

Hormone du corps jaune humain dans la grossesse avancée; GILLMAN J. et SMITH S. (*Nature*, 1939, **143**, 943-944). — La présence dans le corps jaune humain, lors de la grossesse avancée, d'une ou plusieurs hormones différentes de la progestérone est prouvée par l'action distinctive du fluide lutéal sur l'utérus et le périnée. A. LAVASTE.

Sur le venin d'abeille; HAHN G. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 374). — On sépare dans le venin d'Abeille deux composants tels que : I (acide faible) + II (base faible) = venin (sel). En outre, on note la présence de O,H 0/0 de phosphates Mg et de traces de Cu. A. LAVASTE.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur l'action de l'acide cyanhydrique sur la photosynthèse chez Scenedesmus; NAKAMURA H. (*Acta photochim.*, 1938, **10**, 313-316). — Contrairement à une observation de Gaffron (*Biochem. Z.*, 1937, **292**, 241), les cellules de l'Algue verte *Scenedesmus* ont leur respiration et leur photosynthèse également inhibées par CNK. J. ROCHE.

Essai quantitatif de la biotine, et remarques sur ses propriétés; SNELL E. E., EAKIN R. E. WILLIAMS R. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 175-178). — La biotine est décelée et dosée par son effet sur la croissance de la levure du *Saccharomyces cerevisiae*; on peut ainsi doser des quantités de biotine de 0,00002 à 0,001 γ. L'effet de la biotine dépend, dans une large mesure, de la présence de la vitamine B_6 (et de la β-alanine) dans le milieu. La biotine, dans les concentrés de foie, est détruite par NO_2H avec une vitesse qui indique qu'elle peut être un α-amino-acide. P. CARRÉ.

Les aliments des bactéries lactiques nécessaires au développement; MOLLER E. F. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260**, 246-256). — Les bactéries lactiques usuelles ont pour activateurs de croissance actuellement identifiés la créatine, l'uracile, la β-alanine, la *l*-(—) asparagine, l'aneurine et la lactoflavine, tandis qu'une souche sélectionnée de *Bacterium acétylcholini* (Keil) ne se développe que dans un milieu contenant, en dehors des acides aminés, sels et glucides permettant la couverture de ses besoins de croissance, les activateurs suivants : adermine, acide nicotinique, adénine, biotine et facteurs F (acide panthothénique), G et H. J. ROCHE.

Les amino-acides et le bouturage; DOAK B. W. (*Nature*, **144**, 379). — Expériences effectuées sur des boutures de rhododendron, avec des solutions contenant un mélange d'amino-acides. La présence d'amino-acides est nécessaire au développement des racines. J. LENOIR.

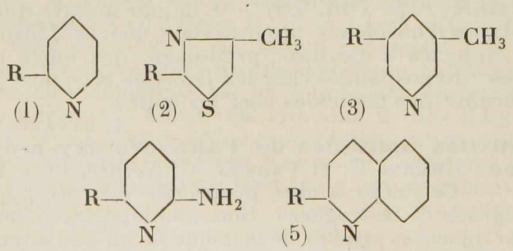
Sur les substances déterminant le sexe dans une Algue verte; KUHN R., MOEWUS F. et WENDT G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1702-1707). — Les termones, qui déterminent le sexe des cellules, se distinguent des gamones, hormones des gamètes gouvernant la fécondation. Les auteurs étudient l'androtermone et la gynotermone provenant de l'algue verte *Chalmydomonas eugametos* f. Synoica. L'hydrolyse de la gynotermone donne de l'androtermone. Cette dernière est reconnue identique au safranal, et la gynotermone est une substance très voisine de la picrocrocine du safran, contenant à la place du *d*-glucose un autre sucre, peut-être le gentiobiose. La filiation chimique des gamones (caroténoïdes) et des termones est mise en évidence dans un tableau. J. LENOIR.

La valeur des méthodes plasmolytiques pour la détermination de l'absorption active de l'asparagine par les feuilles de Vallisneria; ARISZ W. H. et VAN DIJK P. J. S. (*Proceedings Amsterdam*, 1939, **42**, 820-831). — En présence d'O_2, la pression osmotique du suc cellulaire se trouve augmentée du fait de l'absorption d'asparagine. C'est un cas de pénétration « active », tandis que la pénétration du glycérol est « passive », indépendante de la présence d'O_2. Etude de ces phénomènes et déterminations quantitatives. Influence de la plasmolyse sur la pénétration de l'asparagine. (Anglais.) J. LENOIR.

La photo-inactivation de l'auxine dans le coléoptile d'avoine, et son comportement phototropique; OPPENOORTH W. F. F. (*Proceedings Amsterdam*, 1939, **42**, 902-915). — Après irradiation des coléoptiles, on détermine la teneur en auxine, côté lumière et côté ombre. On la trouve diminuée d'environ 30 0/0, probablement par suite de l'inactivation de la fraction lactone, les caroténoïdes agissant comme sensibilisateurs. On montre que le phototropisme est principalement dû à une redistribution de l'auxine. Il n'y a pas de relation directe entre les réactions de photocroissance et le phototropisme. (Anglais.) J. LENOIR.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Recherches chimiothérapiques expérimentales sur les dérivés hétérocycliques du sulfanilamide; TSUDA K. et SUZUKI K. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 224-228). — A la dose d'environ 40 mg. par jour, les sulfanilamides répondant aux formules 1, 2, 3, 4 et 5 sont bien tolérés par la Souris. Les corps 1, 2, 3 ont une action nette sur l'animal infecté par les types I et III de pneumocoques ; le coefficient de survie est plus fort que pour le sulfanilamide. Les divers dérivés se classent dans l'ordre 1, 2, 3, 5, 4 au point de vue de leur activité protectrice décroissante :



$R = NH_2$—⟨⟩—SO_2NH—

(Allemand.) J. E. COURTOIS.

Analogues et homologues synthétiques de la vitamine E, et stabilité du tocophérol et de ses esters; KARRER P. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 427). — L'α-tocophérol synthétique est aussi actif que le produit naturel. L'auteur détermine l'activité de ses dérivés et signale que le remplacement d'un groupe CH_3 par C_2H_5 diminue cette activité. Les esters sont plus stables, en particulier l'acétate. A. LAVASTE.

Sulfamido-thérapie de la pneumonie; JOSEPHSON E. et KLEWAN G. (*Nature*, 1939, **143**, 725). — L'acide nicotinique administré à la dose de 10 à 100 mg. a une action favorable sur la guérison de la pneumonie. A. LAVASTE.

Oestrogènes avec oxygène dans le cycle B. 1.7-cetoestrone et 7-hydroxyoestrone; PEARLMAN W. H. et WINTERSTEINER O. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 35-45). — Ces deux composés possèdent à peu près le

même pouvoir œstrogène, environ 1/300 de celui de l'œstrone. L'introduction d'un groupe fonctionnel en C_7 diminue donc très nettement l'action physiologique. M. T. REGNIER.

Sur les médiateurs chimiques de l'influx nerveux: l'acétylaneurine; KUHN R., WIELAND T. et HUEBSCHMANN H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 48-52). — L'aneurine pouvant être actuellement considérée comme un médiateur chimique sécrété par les terminaisons nerveuses en même temps que l'acétylcholine, on a entrepris l'étude de son action sur la contractilité de l'intestin de Cobaye isolé, comparativement à celle de ses dérivés, de la choline et de l'acétylcholine. L'aneurine est très peu active, mais l'acétylaneurine l'est pratiquement autant que la choline; il est possible qu'elle joue le rôle de médiateur chimique de l'influx nerveux. L'acétylaneurine étudiée a été préparée par condensation du 4-méthyl-5-acétoxy-éthylthiazol avec le dibromhydrate de 2-méthyl-4-amino-5-bromo-méthylpyrimidine, à 60°. J. ROCHE.

Obtention d'un glucoside de la testostérone; RABALD E. et DIETRICH H. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 251-252). — Préparation du i-testostérone-tétra-acétylglucoside et du *t*-testostéroneglucoside à l'état pur cristalisé, le premier par action d'acétobromoglucose sur l'hormone et OAg_2 à température ordinaire et le second par traitement du premier par le méthylate de Ba à froid. J. ROCHE.

Sur le comportement biologique de la canavanine et de la désaminocanavanine; APPEL W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 148-154). — Les deux corps sont toxiques pour le Chien, chez lequel ils provoquent une légère hyperglycémie. Aucune action sur la pression sanguine ni sur la motricité de l'intestin, *in vitro*. J. ROCHE.

Sur le mode d'action de l'histamine; ACKERMANN D. et WASHMUT W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **259,** 28-31). — L'action de l'histamine sur l'intestin de Cobaye, *in vitro*, est inhibée par la cystéine et par un ensemble de dérivés guanidiques monosubstitués (arginine, agmatine, syntaline, arcaïne, canavanine), par les protamines riches en arginine (sturine, clupéine), tandis que les dérivés guanidiques disubstitués (corps créatiniques, diméthylguanidine, etc.) sont sans action sur elle. L'histidine est inhibitrice, mais diverses guanidines monosubstituées sont indifférentes (octopine, acide arginique). J. ROCHE.

Sur les rapports entre l'histamine et le choc anaphylactique; ACKERMANN D. et WASMUTH W. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 155-1162). — Un fragment d'intestin de Cobaye sensibilisé par injection de sérum, immergé dans du liquide de Tyrode, se contracte quand on ajoute à celui-ci une très petite quantité de sérum sensibilisant. Cette réaction physiologique se produit dans les mêmes conditions que le choc anaphylactique chez l'animal total et son étude permet de poursuivre des recherches sur le mécanisme de celui-ci. Une contraction du même fragment d'intestin provenant d'un animal sensibilisé au sérum est déclanchée par celui-ci ou par l'histamine, en sorte que l'on peut se demander si les chocs anaphylactique et histaminique sont identiques. En fait on peut dans un cas comme dans l'autre empêcher l'action de l'agent déclanchant la contraction par addition d'arginine au milieu, l'arginine étant remplaçable par l'histidine ou la spermidine. Cette inhibition est spécifique de la contraction par le sérum ou l'histamine, car elle ne se manifeste pas dans le cas de la contraction provoquée par la choline. En revanche, la thymoxyéthyldiéthylamine empêche l'action de la choline, de l'histamine et du sérum sensibilisant. Il a été possible de manifester l'action spécifique de l'arginine même lorque la réaction de l'histamine ou du sérum sensibilisant est en cours, en sorte que le schéma suivant du choc anaphylactique peut être proposé : Phase I. Réaction de l'antigène et de l'anticorps libérant de l'histamine. Phase II. Action pharmacologique de de l'histamine. C'est sur cette seconde phase seule que peut agir l'arginine comme inhibiteur. J. ROCHE.

Influence de l'ésérine sur la propriété hypoglycémiante de l'insuline; LIACI L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 461-463). — L'ésérine augmente notablement l'action hypoglycémiante de l'insuline chez le Lapin. J. ROCHE.

Rapport entre l'action hypoglycémiante des acides biliaires et leur constitution chimique; SUGIYAMA G. (*J. Biochem. Japon,* 1939, **27,** 91-96). — Les acides 3.6-dicétocholanique et 3.6-dicétoallocholanique sont hypoglycémiants chez le Lapin, le second de ces corps étant le plus actif. J. ROCHE.

Action hypoglycémiante et antidiabétique de l'acide citrique; CANNAVO L. et ORTOLEVA G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 740-741). — Léger abaissement du taux de la glycémie par administration d'acide citrique ou de citrate de Na à l'Homme normal ou diabétique. J. ROCHE.

Rapport entre la teneur en vitamines et l'action hypoglycémiante de l'églantier; CALLEGARI L. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 698-700). — L'extrait de baies d'églantier injecté au Lapin provoque une hypoglycémie modérée que n'explique pas leur teneur en vitamines B_1 et C. J. ROCHE.

Recherches sur l'action protectrice de la vitamine C sur l'intoxication par les glucosides du groupe digitalique. I. Intoxication par les glucosides digitaliques. II. Intoxication baryo-digitalique; GALLI T., BUSSA D. et MONTOLIVO G. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 549-548, 548-549). — L'acide ascorbique protège le cobaye des effets toxiques des glucosides du groupe digitalinique quand ceux-ci ne sont pas administrés à dose trop élevée ni trop rapidement; il est donc efficace dans les intoxications chroniques. Il inhibe l'action de petites doses de strophantine ou de digitaline injectées avec Cl_2Ba. J. ROCHE.

Sur le pouvoir anticoagulant du polyacétylènedioxysulfonate de sodium; FERRARINI E. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 414-416). — Le polyacétylènedioxysulfonate de Na injecté à la dose de 25 mg. par kg. chez le Chien rend le sang incoagulable pendant environ deux heures. J. ROCHE.

Les substances antipyrétiques du Ver de terre; OGATA A., MORIMOTO K. et MORI F. (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59,** 171-173). — Le Ver de terre renferme un enzyme qui digère le Ver à p_H 8,0-8,2. Le produit de la réaction injecté par voie sous-cutanée à un Lapin en hyperthermie exerce une action antipyrétique. L'enzyme est relativement thermostable et conserve son activité après chauffage de 30 minutes à 95°. La substance antipyrétique ne se libère que lentement au cours de la digestion; elle est cependant dialysable et est précipitée dans les produits de digestion par les agents précipitants des protides qui l'entraînent probablement au cours de leur précipitation. La substance antipyrétique est adsorbable sur charbon animal et difficilement éluable par l'alcool dilué. Il est possible de la purifier en précipitant le dialysat des produits de digestion par C_2H_5OH et extrayant par l'alcool amylique. La substance antipyrétique soluble dans l'alcool amylique semble se combiner avec ce dernier et perd de ce fait, en partie, sa solubilité dans l'eau. (Anglais.) J. E. COURTOIS.

Recherches sur quelques bases synthétiques antagonistes de l'histamine; Suaub A. M. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1939, **63,** 400-436).

L'oxydation de l'adrénaline par l'acide succinique et son inhibition par la cocaïne et la spartéine; Wense T. (*Z. Physiol. Chem.*, 1939, **260,** 100-104). — Les solutions d'acide succinique et fumarique contiennent la plupart du temps des peroxydes, lesquels expliquent leur action inactivatrice sur l'adrénaline. La cocaïne et l'adrénaline renforcent toutes deux les effets physiologiques de l'adrénaline et empêchent l'oxydation de celle-ci par les solubilités des acides sucinnique et fumarique. J. ROCHE.

Sur l'action urticante des chloroximes; Milone M. (*Ann. Chim. App.*, 1939, **29,** 360-366). — Etude, du point de vue chimique et pathologique, de l'action irritante des dérivés oximinés de la chloroacétone et de la chloroacétophénone. Seule la première peut donner naissance à des dérivés capables de provoquer des phénomènes d'urtication de l'épiderme. Il est probable qu'il existe une relation entre ces faits et la facile réactivité de la chloroisonitrosocétone avec les protides et les lipides et avec sa capacité de subir la dismutation. M. MARQUIS.

La formation du $\Delta_{3,5}$-cholestadiène à partir de l'oléate de cholestéryle et son rapport possible avec la formation de substances carcinogènes dans les graisses chauffées; Veldstra H. (*Nature*, 1939, **144,** 246-247). — En vue de vérifier l'hypothèse selon laquelle le cancer de l'estomac serait dû à des substances carcinogènes formées par chauffage des graisses, l'auteur étudie la décomposition thermique de l'oléate de cholestéryle, qui existe dans les graisses. De la distillation dans le vide à 300°, il retire un hydrocarbure $C_{24}H_{44}$, F. 77-78°, qui est le $\Delta_{3,5}$-cholestadiène. Des expériences en cours, sur des Souris, établissent les propriétés carcinogènes de ce corps. J. LENOIR.

Tumeurs au benzopyrène sur des hamsters, avec tendance à la formation de métastases; Halberstaedter L. (*Nature*, 1939, **144,** 377-378). — Description des tumeurs provoquées par le benzopyrène sur des hamsters. On a ici des métastases, ce qui n'a jamais été observé sur le Rat. J. LENOIR.

Recherches préliminaires sur le métabolisme du stilbène; Stroud S. W. (*Nature*, 1939, **144,** 245). — On a injecté en 20 jours à des Lapines 2 g. de stilbène. On trouve dans leur urine du dihydroxy-4.4'-stilbène, F. 283°, lequel est d'ailleurs un agent œstrogène plus actif que le stilbène. On trouve aussi de l'acide benzoïque en quantité plus forte que la normale, mais pas d'acide *p*-hydroxybenzoïque. J. LENOIR.

Action des anesthésiques locaux sur la cellule végétale; Régnier J. et Quevauviller A. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1939, **46,** 365-366). — Etude de l'action du *p*-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol sur le contenu cellulaire d'*Ascoïdea rubescens* (Brefeld; effets variables selon l'acide qui salifie la base alcaloïdique. E. CATTELAIN.

Action des anesthésiques locaux sur la cellule végétale; Régnier J., David R. et Bazin S. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1939, **46,** 449-455). — Etude de l'action qu'exercent le chlorhydrate et d'autres sels de cocaïne sur les cellules d'*Elodea canadensis* et mise en évidence d'une action toxique « potentielle ». E. CATTELAIN.

Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques; Régnier J. et Quevauviller A. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1939, **46,** 498-501). — Des solutions équimoléculaires de divers sels de *p*-aminobenzoyl-diéthylaminoéthanol ne diffusent pas, en eau distillée (diffusion libre) avec la même vitesse. E. CATTELAIN.

Contribution à l'étude pharmacodynamique de quelques saponines et notamment du Dumoria Heckeli (Sapotacées); Dodel P., Dastugue G. et Villedieu M^lle^ (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1939, **46,** 301-407). — Détermination de la dose toxique. L'action hypotensive n'est pas due à des traces d'acétylcholine. E. CATTELAIN.

Sur l'action méthémoglobinisante du chlorate de sodium; Littardi A. et Zanichelli A. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 182-184). — L'injection de ClO_3Na au Chat provoque une méthémoglobinisation dont on a suivi l'évolution. La transformation du pigment sanguin n'est pas immédiate et elle est relativement très rapide à partir du moment où elle se manifeste, à tel point que les auteurs envisagent l'existence d'une autocatalyse. La mort des animaux survient dans la plupart des cas quand environ 70 0/0 du pigment sanguin est méthémoglobinisé et elle doit être attribuée à l'anoxémie. J. ROCHE.

Note sur l'empoisonnement par le mercure; Elteton G. C. (*Rev. Sc. Instr.*, 1939, **10,** 68). — Enoncé de diverses mesures pratiquées en U.R.S.S. pour réduire le danger d'empoisonnement insidieux par Hg. Lorsque des essais ont montré que la concentration dans une pièce approche la valeur dangereuse, on enlève tout le mercure visible, puis on bouche hermétiquement les ouvertures et l'on asperge le plancher d'une solution aqueuse saturée de SH_2 que l'on laisse agir pendant 24 à 30 heures. Le Hg présent se recouvre de sulfure, et la tension de vapeur est réduite au-dessous de toute valeur mesurable. Si des essais ultérieurs montrent dans la même pièce une concentration trop forte, le fait est dû à ce que les murs sont imprégnés, consécutivement par exemple à un bris d'appareil à distiller; il faut alors enlever le plâtre sur une certaine surface entourant la partie contaminée, et replâtrer. J. SAVORNIN.

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Conservation des échantillons de lait; Voiret E. G. et Bonaimé (*Ann. Fals. et Fraudes*, 1939, **32,** 404-405). — Addition au lait, en même temps que $Cr_2O_7K_2$, de 1 0/0 environ d'alcool amylique. E. CATTELAIN.

Présence de substances cancérigènes dans des aliments grillés; Widmark E. (*Nature*, 1939, **143,** 984). — En badigeonnant des Souris avec des extraits alcooliques de viande cuite à 275°, de beurre bruni, de café grillé, on trouve que ces aliments contiennent des carcinogènes. A. LAVASTE.

Sur la valeur alimentaire du lait de Brebis; Forti C. (*Boll. Soc. ital. di Biol. sperim.*, 1939, **14,** 640-642). — L'alimentation exclusive au lait de Brebis ne permet pas la croissance du Rat, mais le lait de Brebis n'est pas inférieur à celui de la Vache à cet égard. J. ROCHE.

La transformation biochimique du gluten dans la pâte à pain: Pratolongo V. et Salto L. (*Ricerca*, 1939, **10,** 941-947). — On rend compte des recherches entreprises sur les transformations biochimiques que subit le gluten au cours du phénomène complexe de la maturation de la pâte, en fonction des réactions chimiques et enzymatiques. G. LAPLACE.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES

RHÔNE-POULENC

SOCIETÉ 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.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi. (Published in France)