

Tableau VI
Expériences effectuées à la lumière du jour.

N°	Dérivé aromatique	N-chloro-succinimide	Solvant	Durée	Remarques	Rendement
24	Alcool benzylique (12,98 g)	13,35 g	Chloro- benzène (18,5 cm ³)	30 min	Pas de chauffage externe; la réaction s'est déclanchée à froid	74% (sous forme de 2,4-dinitro- phénylhydrazone)
25	Alcool benzylique (1,3 g)	1,34 g	Pyridine (5 cm ³)	moins de 5 min à chaud	La réaction se déclanche en chauffant légèrement. La solution devient rapide- ment brune	74% (sous forme de 2,4-dinitro- phénylhydrazone)
26	Benzhydrol (2,21 g)	1,34 g	Pyridine (5 cm ³)	20 min à température ordinaire puis 5 min à chaud	La réaction se déclanche en chauffant légèrement. La solution devient jaune, puis brune	77% (sous forme de 2,4-dinitro- phénylhydrazone)
27	Benzaldéhyde (1,27 g)	1,34 g	Benzène (2 cm ³)	18 min	Chauffage à reflux	60% (sous forme d'a- cide benzoïque)

étudié dans le cas de la N-bromosuccinimide, constitue à notre avis un indice très sérieux en faveur d'un mécanisme en chaîne par radicaux libres.

Les tableaux IV et V donnent les résultats obtenus en faisant réagir des quantités variables de N-chlorosuccinimide sur l'ortho- et le méta-xylène.

A ce stade de nos recherches nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de préparer le benzaldéhyde en traitant l'alcool benzylique par la N-chlorosuccinimide.

Le résultat de cette expérience est frappant. En effet, la réaction s'amorce spontanément (même à l'obscurité) et sans l'intervention de catalyseur. La solution s'échauffe rapidement et il y a un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le rendement en aldéhyde, isolé sous forme de 2,4-dinitrophénylhydrazone, dépasse 70% (expérience N° 24). Afin de capter l'acide chlorhydrique dégagé et éviter la formation possible de chlorure de benzyle, nous avons effectué la réaction dans de la pyridine comme solvant (expérience N° 25). Il n'est peut-être pas sans intérêt de relever que l'alcool benzylique est un inhibiteur bien connu des réactions d'autoxydation.

Enfin, nous avons obtenu de la benzophénone et de l'acide benzoïque (après hydrolyse) en traitant respectivement le benzhydrol et le benzaldéhyde par la N-chlorosuccinimide.

Toutes ces expériences n'ont qu'un caractère d'orientation et nous comptons maintenant:

1° Entreprendre leur étude approfondie au point de vue pratique et théorique.

2° Etudier l'effet de différents substituants dans le noyau benzénique.

3° Essayer d'étendre ces réactions à d'autres systèmes aromatiques et à des dérivés vinylogues (exemple: méthylstyrylcarbinol).

4° Poursuivre l'étude de l'action de la N-chlorosuccinimide sur des dérivés possédant un atome de carbone secondaire ou tertiaire activé et porteur de groupements divers.

5° Examiner le comportement d'autres agents d'halogénéation et en particulier de la N-bromosuccinimide, du chlorure de sulfuryle et de la N-chlorophthalimide.

Les résultats de ces recherches seront publiés en détail dans le «Bulletin des Sociétés chimiques belges».

Ces travaux ont été effectués grâce à l'appui financier accordé à l'un de nous (M.F.H.) par l'Institut pour l'encouragement de la recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture.

M. F. HEBBELYNCK et R. H. MARTIN

Service de chimie organique, Université libre de Bruxelles, le 21 août 1948.

Summary

(1) N-chlorosuccinimide has been shown to react with toluene under the influence of light or in the presence of peroxides, to give benzyl chloride in 92% yield.

(2) The speed of the reaction using different catalysts (Tables I and II) and solvents (Table III) has been studied.

The speed is a maximum when the reaction is carried out in a quartz flask in the presence of U. V. light and with either an excess of toluene (experiment No. 1) or chlorobenzene (experiment No. 17) as diluent.

(3) The reaction is inhibited by the presence of a small amount of hydroquinone (experiments Nos. 5 and 9).

(4) The monochlorination of o-, m-, and p-xylene and the dichlorination of o- and m-xylene are described (Tables IV and V).

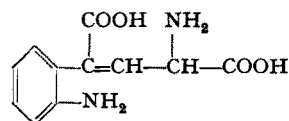
(5) N-chlorosuccinimide reacts vigorously with benzyl alcohol to give benzaldehyde in 74% yield.

Benzhydrol similarly gives the corresponding ketone in 77% yield.

This new type of reaction is being studied further.

Polarographie de la cynurénine

En 1931, Y. KOTAKE¹ isole la cynurénine, une substance intermédiaire de la transformation du tryptophane en acide cynurénique. Il a attribué à cette substance la formule suivante:



¹ Y. KOTAKE et I. IWAO, 2 Physiol. Chem. 195, 146 (1931).

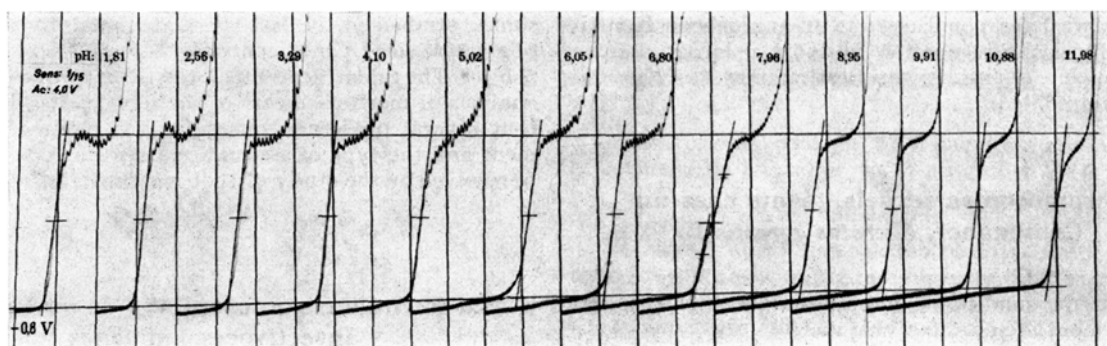
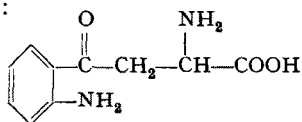


Fig. 1. – Courbes polarographiques de la kynurénine. Tampon BRITTON et ROBINSON. Concentration maximum 10 mg%. On a travaillé avec l'électrode de calomel saturé.

TATUM et ses collaborateurs¹, et indépendamment de ces auteurs, BUTENANDT², ont prouvé que la kynurénine joue un rôle beaucoup plus important qu'on ne le pensait dans la biochimie des gènes. BUTENANDT^{2,3} a étudié plus en détail la constitution chimique de cette substance et a modifié la formule de KOTAKE de la façon suivante:



Il a proposé cette modification en se basant sur deux synthèses^{3,4} et sur la décomposition de la forme racémique⁵ en ses antipodes optiques au moyen du sucre. Malgré cette preuve^{6,7}, donnée par BUTENANDT, KOTAKE a continué à maintenir⁸ la formule proposée par lui-même. Ces deux formules étant assez différentes, nous avons essayé de voir quel était l'effet de la kynurénine à l'électrode à gouttes de mercure quand on fait varier la valeur de p_H . D'après les travaux publiés jusqu'à présent sur la polarographie, nous savons qu'on peut très bien réduire par cette méthode les aldéhydes et les cétones, possédant une double liaison en α , β -position⁶.

Entre le p_H de 2 à 12, dans la solution de tampons de BRITTON et ROBINSON⁷ ou de MCILVAINE⁹, la kynurénine donne des courbes polarographiques, parfaitement reproductible, dont la hauteur est égale (fig. 1) et directement proportionnelles à la concentration de la substance dissoute (fig. 2).

Les courbes polarographiques ainsi obtenues ressemblent à celles de l'acétophénone, de l'o-amino-benzaldéhyde¹⁰ et surtout de la lobéline, de la lobélanine et de la nor-lobélanine¹¹. L'o-aminoacétophénone n'a pas été examinée, nous ne l'avons pas à notre disposition.

Quand le p_H atteint des valeurs allant de 6,8 à 8,2, une seule courbe polarographique de la kynurénine put présenter deux paliers. Il est difficile de dire si le premier palier correspond à la forme non dissociée et la deuxième à la forme dissociée ou s'il s'agit d'une céto-énol-tautomérie.

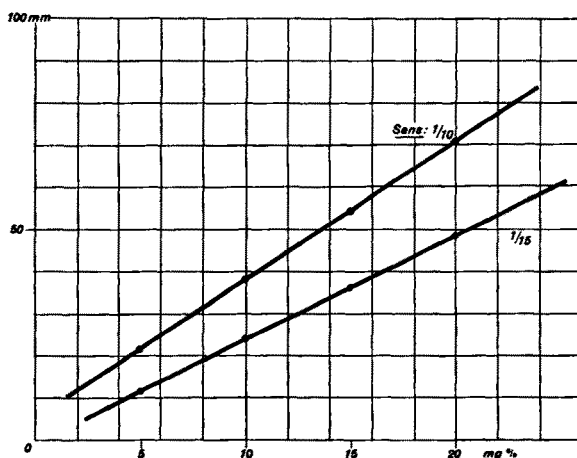


Fig. 2. – Courbe d'étalonnage construite d'après la hauteur des paliers polarographiques et de la concentration de la kynurénine. X concentration de la kynurénine, Y hauteur des paliers polarographiques.

A la suite des recherches citées plus haut, concernant la polarographie des aldéhydes et des cétones, puis, d'après les expériences acquises par la polarographie, des acides pipérique, sorbique, cinamique et crotonique¹, nous ne pouvons pas confirmer l'opinion de KOTAKE relative à la constitution chimique de la kynurénine, nous penchons plutôt vers l'opinion de BUTENANDT.

Nous pouvons aussi doser la kynurénine par la méthode polarographique même entre les valeurs de p_H de 2 à 12.

Nous remercions M. A. BUTENANDT d'avoir bien voulu nous envoyer de la *d,l*-kynurénine. Nous remercions aussi M. R. BRDIČKA qui a eu l'amabilité de vérifier nos courbes polarographiques.

F. ŠANTAVÝ

Institut de biologie de la Faculté de médecine de l'Université Palacky, Olomouc, Č. S. R.

Zusammenfassung

Es wurde Kynurenin in Beziehung zum p_H polarographisch studiert. Auf Grund der polarographischen

¹ O. HANČ et F. ŠANTAVÝ, Čas. čes. lékár. 47, 135 (1946).

¹ E. L. TATUM, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 25, 486 (1939). – E. L. TATUM et G. W. BEADLE, Science 91, 458 (1940). – E. L. TATUM et A. I. HAAGEN-SMIT, J. Biol. Chem. 140, 575 (1941).

² A. BUTENANDT, W. WEIDEL et E. BECKER, Naturw. 28, 63 (1940); 28, 447 (1940).

³ A. BUTENANDT et coll., Physiol. Chem. 279, 27 (1943).

⁴ A. BUTENANDT, W. WEIDEL et I. NECKEL, Physiol. Chem. 281, 120 (1944).

⁵ A. BUTENANDT et R. WEICHERT, Physiol. Chem. 281, 122 (1944).

⁶ J. HEYROVSKY, Polarographie (Springer, Wien 1942).

⁷ S. BRITTON et R. A. ROBINSON, J. Chem. Soc. London 133, 458 (1931).

⁸ Y. KOTAKE, J. Chem. Soc. Japan 63, 1545 (1942); C. A. 41 3072c (1947).

⁹ W. M. CLARK et H. A. LUBS, J. Biol. Chem. 25, (1916).

¹⁰ K. PROCHÁZKA et F. ŠANTAVÝ, sous presse.

¹¹ F. ŠANTAVÝ, Čas. čes. lékár. 57, 190 (1944).

Analyse wird die von BUTENANDT angegebene Konstitution für richtig gehalten und die polarographische Methode zur quantitativen Bestimmung des Kynurensinens empfohlen.

Chromosomes sexuels géants chez un Campagnol, *Microtus agrestis* L.

Le genre *Microtus* présente une variabilité extraordinaire de conditions chromosomiques: les espèces suivantes ont été étudiées jusqu'ici:

Espèces	Auteurs	2N	Hétérochrom.
<i>M. arvalis</i> Europe	R. MATTHEY et P. RENAUD, 1937 ¹	46	X-Y
<i>M. nivalis</i> Europe	R. MATTHEY, 1947 ²	56	X-Y
<i>M. townsendii</i> E.-U.	J. C. CROSS, 1931 ³	50	X-Y
<i>M. montebelli</i> Japon	K. OGUMA, 1937 ⁴	31	X-O
<i>M. kikuchii</i> Japon	S. TATEISHI, 1937 ⁵	28	X-Y

Enfin, dans le 38^e rapport de la John Innes Horticultural Institution, C. D. DARLINGTON, 1947, nous apprend que, utilisant une technique nouvelle, MULDAL a compté 42 chromosomes chez *M. agrestis orcadensis*.

M. agrestis et *M. arvalis* formant un couple d'espèces jumelles difficiles à distinguer morphologiquement, on pouvait s'attendre à ce que les formules chromosomiques fussent très semblables: il n'en est rien. *M. arvalis* a 46 éléments dont 6 paires de grands métacentriques; l'*X* est de taille médiocre (environ 2 mus dans les cinèses spermatogoniales) et l'*Y* a moins de 1 mu. Or, chez *M. agrestis*, trois ♂♂, capturés aux environs de Lausanne, possèdent probablement 46 chromosomes; 44 sont acrocentriques (un matériel plus abondant devra être récolté) et relativement petits (de 1 à 3 mus), alors que les chromosomes sexuels sont énormes: l'*X*, métacentrique, mesure, dans les cinèses spermatogoniales de dernières générations, 8, 6 mus et l'*Y*, acrocentrique, entre 5 et 6 mus! Morphologiquement, l'*Y* correspond très exactement au bras long de l'*X*. Ces deux chromosomes sexuels sont hétérochromatiques à tous les stades de leur évolution et figurent, à la métaphase I, un bivalent très fortement condensé⁶.

Il est probable que l'analyse des phases méiotiques permettra de trancher une série de problèmes relatifs aux segments pairs et au mode d'association des hétérochromosomes des Mammifères, problèmes qui n'ont pu, faute d'un matériel suffisamment volumineux, être résolus jusqu'à ce jour.

R. MATTHEY

Laboratoire de zoologie et d'anatomie comparée de l'Université de Lausanne, le 29 novembre 1948.

Summary

In the vole, *Microtus agrestis* L., there are 46 chromosomes as in the twin-species, *M. arvalis* PALLAS. In striking contrast to this last animal, the sexual chromo-

somes, studied in the last spermatogonial divisions, are of gigantic size (*X* metacentric = 8-9 μ ; *Y* acrocentric = 5-6 μ). The identification of the *X* is proved by the analysis of marrow-smears of the female. It is expected that several problems concerning the mode of attachment and the type of association between *X* and *Y* can be resolved by the study of that most interesting rodent.

La formule chromosomique de quelques Insectivores indigènes

L'ordre des Insectivores n'a guère attiré l'attention des cytologistes jusqu'à ce jour. En ce qui concerne les chromosomes, nous ne connaissons que trois travaux: PAINTER (1925) trouve 48 chromosomes chez le Hérisson, KOLLER (1936) étudie la Taupe, où il compte 38 chromosomes. Enfin TATEISHI (1938) établit la formule chromosomique de deux Insectivores d'Asie: une Taupe, *Mogera insularis* (2N = 32), et une Musaraigne, *Crocidura murina* (2N = 40). Tous ces auteurs reconnaissent une digamétie de type XY.

Nous avons pu nous procurer des mâles de cinq espèces: *Erinaceus europaeus* L., *Talpa europaea* L., *Crocidura russula* HERM., *Neomys fodiens* PALL., et *Sorex araneus* L. Chez toutes ces espèces l'activité spermatogénétique est très intense au printemps. Cependant, nous avons trouvé des divisions auxocytaires jusqu'en octobre chez *Crocidura russula*. Les testicules, fixés au Flemming sans acide acétique, ont été coupés après inclusion à la paraffine et les coupes traitées selon les méthodes usuelles.

Erinaceus europaeus L. Notre étude confirme la formule chromosomique établie par PAINTER, soit 48 chromosomes. Si l'on excepte deux paires d'éléments punctiformes, la plupart des chromosomes sont en forme de V, y compris le chromosome X. Quant à l'*Y*, c'est un très petit chromosome punctiforme.

Talpa europaea L. Alors que KOLLER (1936) compte 38 chromosomes chez cet insectivore, nous n'en trouvons que 34, tous en V sauf l'*Y*. La grande majorité des cinèses auxocytaires vues de profil montre une pré-réduction typique du complexe XY.

Crocidura russula HERM. Cette petite musaraigne nous a donné de belles images de cinèses auxocytaires, mais malheureusement aucune division spermatogonale claire. La phase de multiplication des spermatogonies débute probablement en hiver déjà et cesse tout à fait à la fin du printemps, tandis que l'activité auxocytairé dure jusqu'à la fin de l'automne.

À la première division réductionnelle, *Crocidura russula* montre 21 bivalents. L'examen des métaphases vues de profil indiquant clairement la présence d'un XY, le nombre diploïde est certainement 42.

Neomys fodiens PALL. Par le nombre élevé de ses chromosomes et la forte proportion d'éléments en V, *Neomys fodiens* occupe parmi les musaraignes une place à part. Ses 52 chromosomes sont très serrés à la métaphase, relativement courts et massifs. À la première division réductionnelle, les 26 bivalents sont rangés en une plaque équatoriale petite, dont l'aspect rappelle celle de la Taupe. Les nombres fondamentaux de ces deux animaux sont d'ailleurs très voisins.

Sorex araneus L. Nous avons été très étonné, en examinant les préparations de cette musaraigne, par le nombre très bas de ses chromosomes, le plus bas que l'on connaisse avec certitude chez les Euthériens. De plus, le nombre diploïde est impair, avec 23 chromosomes,

¹ R. MATTHEY et R. RENAUD, Actes Soc. helv. Sci. nat. 117, 157 (1937).

² R. MATTHEY, Sci. Genet. 3, 23 (1947).

³ J. C. CROSS, J. Morph. 52, 373 (1931).

⁴ K. OGUMA, Cyt. Fujii Jub., 796 (1937).

⁵ S. TATEISHI, Zool. Mag. Japan 49, 1 (1937).

⁶ Des frottis de moelle osseuse empruntée à une ♀ montrent que c'est bien l'élément métacentrique qui correspond à l'*X*.