

c) Bariumsalz.

5 g Adenylsäure werden so lange mit einer kalt gesättigten Bariumhydroxydlösung versetzt, bis nach anfänglicher Lösung eine Trübung entsteht, die nicht mehr verschwindet, was etwa 0,66 Mol Bariumhydroxyd und einem p_H von 5,3 entspricht. Man kocht dann 17 Stunden lang am Rückfluss, filtriert vom ausgeschiedenen Bariumphosphat und fällt die überschüssigen Bariumionen mit Schwefelsäure aus. Die Lösung wird etwas erwärmt und so lange mit einer kochenden, gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt, bis schwache Reaktion auf Kongo eintritt. Dann lässt man einige Zeit im Eisschrank stehen und saugt ab: 5,0 g Adenosin pikrat vom Smp. 183—184°, d. h. 70 % der Theorie. Daraus wurden 2,2 g Adenosin vom Smp. 220—227° erhalten, d. h. 81 % Ausbeute in bezug auf Pikrat und 57 % in bezug auf Adenylsäure.

Die Isolierung des Adenosins über das Pikrat ist nicht notwendig; man kann nach Konzentrieren im Vakuum der von Bariumionen befreiten Lösung das Adenosin direkt ausfrieren und einmal aus Wasser umkrystallisieren. Man erhält so reines Adenosin vom Smp. 233° C korr. in gleicher Ausbeute wie über das Pikrat.

Die Analysen wurden von Dr. H. Gysel ausgeführt.

Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der Ciba.

177. Alexandre Stanislas Pfau

(1889—1938)

(26. X. 38.)

La nouvelle de la mort prématurée d'*Alexandre Stanislas Pfau*, survenue le 14 août dernier, à Vernier, près de Genève, a été une douloureuse surprise pour ceux qui l'approchaient et pour tous les chimistes qui ont pu pleinement ressentir l'irréparable perte que viennent de faire et l'industrie des matières premières de la parfumerie, et la Société suisse de chimie, dont les travaux du disparu ont servi le développement et l'éclat.

Pfau est né le 27 décembre 1889 à Cracovie. Après avoir terminé ses études secondaires au Gymnase de sa ville natale, il suivit, de 1907 à 1914, l'enseignement des maîtres de l'Université de Berlin, parmi lesquels on note *Diels, E. Fischer, Gabriel, Hahn, van't Hoff, Houben, Marckwald, L. Meyer, Nernst, Pschorr, Stock*. C'est dans le laboratoire du Prof. *J. Houben*, qu'entre 1911 et 1914, il reçut l'initiation à la recherche chimique.

La guerre vint. Pfau la fit vaillamment, et la termina sur de très beaux états de service. Il reprit ses études aussitôt libéré, il passa

son doctorat au mois de mars 1919, à Berlin, et, après avoir fréquenté dans l'intervalle le laboratoire du Prof. *P. Karrer*, à Zurich, il entra au début d'octobre de la même année au service de la Maison *L. Givaudan & Cie, S.A.*, à Vernier.

C'est là que s'est écoulée toute sa carrière industrielle, d'abord en qualité de chimiste de fabrication, puis de chef du département des recherches scientifiques. C'est là que, en 19 ans, entouré de collaborateurs dont plusieurs ont été associés à des travaux de recherches dont les résultats ont été publiés, Pfau a accompli une besogne considérable. De cette besogne, les périodiques et les brevets n'ont rapporté qu'une faible part, car il était très modeste et il avait le respect scrupuleux de la discrétion liée aux intérêts de l'industrie qu'il servait.

Pfau méditait durant des mois le texte de ses publications, recherchant une preuve nouvelle, complétant l'exposé des travaux antérieurs, non pas pour étaler une érudition qui était considérable, mais pour délimiter honnêtement le mérite des acquisitions nouvelles. Une telle honnêteté n'est pas aujourd'hui aussi générale qu'on voudrait le croire. Aussi ses travaux les plus récents restent encore à décrire. Tout le respect avec lequel cette description pourra être rédigée sera insuffisant pour lui donner la netteté et la philosophie que Pfau y eût su inscrire.

La passion de la recherche scientifique, Pfau l'eut à un degré élevé. Elle l'entraîna parfois loin des nécessités de l'industrie qu'il servait. Mais il eut la satisfaction de voir sa passion sincère admise par des industriels qui ont réalisé que c'est un rare honneur que de contribuer, d'une manière désintéressée et directe, à enrichir le fonds commun des connaissances de science pure, d'où peuvent surgir, par des voies souvent imprévues — et qui sont souvent aussi mystérieuses, sauf pour quelques esprits mieux pénétrés des dépendances philosophiques — les progrès industriels de demain.

L'accomplissement de ces tâches avait contribué à donner à Pfau une variété des connaissances, une originalité des méthodes de travail, fécondes à bien des titres, à faire de lui un des chimistes les plus avancés de l'industrie des parfums. Ceci témoigne qu'il est judicieux de ne pas enfermer le chimiste industriel de recherches dans un cadre d'activités trop rigide, et de lui laisser, en faisant bonne mesure, de l'indépendance, et son originalité.

La curiosité scientifique de Pfau déborda le domaine chimique, au gré des heures où il devait abandonner le laboratoire. Elle s'était orientée, durant la guerre, à la faveur des longues inactivités militaires et des ressources locales, vers la botanique et l'ornithologie, elle s'est précisée plus tard dans l'étude de la flore odorante et l'observation, si favorisée par la situation de Genève, des oiseaux migra-

teurs. L'érudition de Pfau, en grande partie originale, servie par un esprit critique développé, lui valut l'estime des spécialistes.

Ce que fut l'homme ? la persévérance dans l'œuvre studieuse, la curiosité passionnée, le disent déjà : un grand laborieux et un esprit sincère. Il était aussi très modeste, quelque peu replié sur lui-même parce qu'assez mauvais psychologue : peu de gens ont été admis à sa confiance et ont pu pleinement apprécier les mérites de son caractère.

Depuis presque vingt ans qu'il vivait en Suisse, Pfau avait appris à en faire sa patrie d'adoption. Madame Pfau, née d'une vieille famille genevoise a, seule aujourd'hui, le souci d'élever deux très jeunes fils. Puissent-ils, pour sa consolation, garder et développer toutes les qualités de leur père.

Le but d'une telle biographie est non seulement de célébrer un des bons ouvriers de notre science, mais aussi d'apprendre à ceux d'entre nous que la loi des spécialisations nécessaires cantonne dans l'étude des problèmes d'un autre domaine, et dont l'attention s'attache plus à des détails de l'œuvre qu'à l'œuvre et à l'auteur, ce que fut la continuité de l'effort, et de dégager ainsi, en faveur de tous, la vertu de l'exemple.

Les études entreprises par Pfau sous la direction de son maître, *J. Houben*, devaient décider de toute sa carrière. Elles avaient trait à l'application de deux des grandes découvertes du début de ce siècle : l'hydrogénation catalytique, la synthèse au moyen des organomagnésiens mixtes. Dans ces travaux marquent déjà l'empreinte ineffaçable des leçons d'un maître éminent, le souci des notations expérimentales précises, la multiplication des preuves analytiques, la prudence dans les déductions, qualités maîtresses de toute l'œuvre de Pfau.

Il étudia, en vue du doctorat, l'action du réactif de *Grignard* sur l'acide cyclohexanone-4-carboxylique, décomposant en deux étapes la synthèse de la cis-terpine effectuée par *Perkin junior* et obtenant intermédiairement la lactone de l'acide δ -oxy-hexahydro-paratoluïque, ce qui offrait la possibilité de préparer divers homologues de la cis-terpine. Il étudia aussi l'hydrogénation d'acides benzoïques o-, m- ou p-substitués, celle de l'acide p-aminobenzoïque lui donna la lactame de l'acide para-amino-hexahydro-benzoïque, isomère de la nor-tropinone. Il étudia encore l'isonitrosation des 2-, 3- et 4-méthyl-cyclohexanones.

Il est permis de dévoiler que les études d'hydrogénation catalytique furent une grande part de l'activité industrielle de Pfau. Mais sa rigueur expérimentale et son esprit de finesse se sont surtout appliqués, avec de beaux succès, à l'étude des matières odorantes naturelles ; son originalité l'a lancé vers des domaines à l'abord le

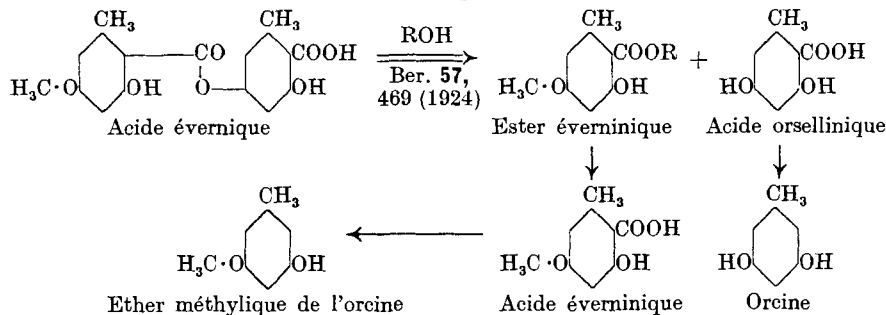
plus difficile et sa tenacité a triomphé de difficultés considérables. Le plus bel éloge qu'on puisse faire de lui, c'est de rappeler les plus marquants de ses travaux: Pfau a étudié des constituants des lichens de la « mousse de chêne », matière première importante de la parfumerie¹⁾; il a, avec plusieurs collaborateurs, découvert et décrit trois cétones sesquiterpéniques monocycliques, les α - et γ -atlantones, la turmérone, alors que la dorémone était le seul représentant connu de cette classe de corps; il a, avec la collaboration de *Pl. Plattner*, on peut dire « créé » la chimie des azulènes. Que les auteurs qui ont précédé Pfau dans l'étude des azulènes veuillent bien consentir à cet hommage.

ÉTUDES SUR LA « MOUSSE DE CHÊNE ».

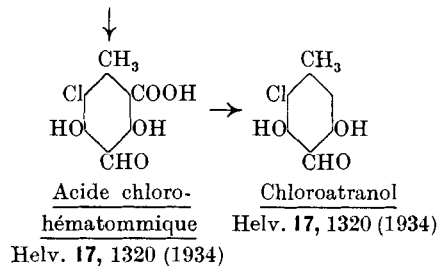
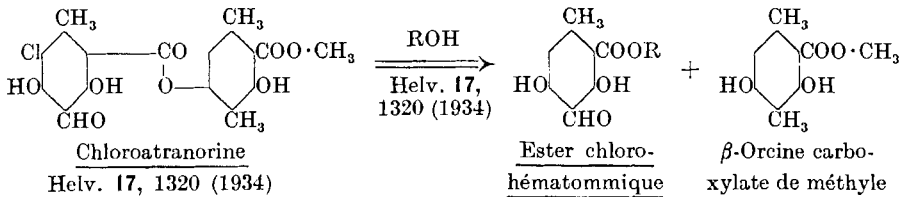
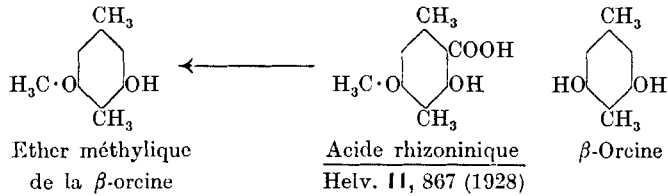
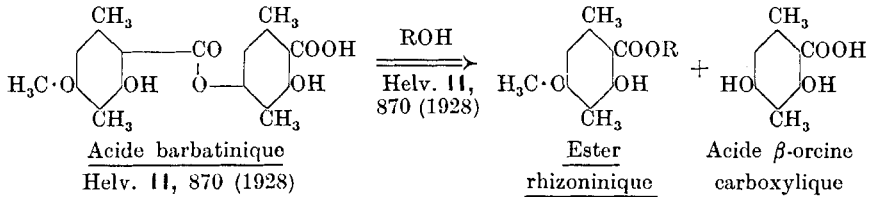
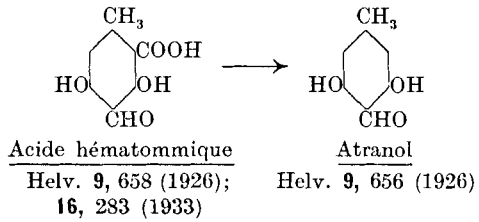
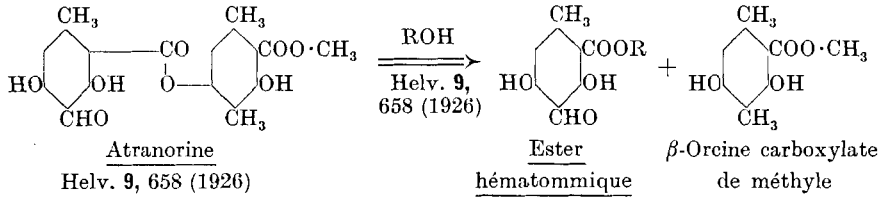
Le nom de Pfau est inscrit aujourd'hui en première ligne, à côté de ceux de *Asahina*, de *O. Hesse*, de *Zopf*, parmi les chimistes qui ont abordé l'étude difficile des produits cristallisés que l'on extrait des lichens et qui sont en majorité des depsides des acides carboxyliques dérivés de l'orcine, de la β -orcine, de l'atranol, du chloroatranol. Pfau, utilisant la dégradation des depsides par l'hydrolyse, par l'alcoolyse, par la décarboxylation, et la synthèse des produits de dégradation, a découvert ou précisé la structure de plusieurs principes immédiats des lichens. La chloroatranorine et le chloroatranol qu'il a isolés du lichen *Evernia prunastri* (L.) Ach. et que, presque simultanément, *G. Koller* et *K. Pöpl* ont obtenu du lichen *Parmelia furfuracea* (L.) Ach., sont les rares exemples de produits organiques chlorés qu'on ait rencontrés jusqu'ici dans le règne végétal.

Les résultats des travaux de Pfau sont mis en évidence dans l'harmonieuse systématique que nous extrayons de sa publication de 1937 (*Über die Zusammensetzung der käuflichen Eichenmoosprodukte*) et qui montre les aboutissants de la dégradation des principaux depsides et la structure de ces derniers.

(Les réactions et les constitutions dévoilées par *Pfau* sont soulignées et référencées.)

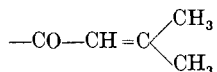


¹⁾ Les travaux publiés ne comportent pas la description des produits odorants essentiels dont l'étude a été fort avancée par *Pfau*.



CÉTONES SESQUITERPÉNIQUES.

Avec *Pl. Plattner*, Pfau a découvert et isolé l' α -atlantone et la γ -atlantone contenues dans l'essence du cèdre de l'Atlas; avec *Pl. Plattner* et en liaison avec *H. Rupe* et *G. Clar*, il a isolé de l'essence de curcuma une autre cétone sesquiterpénique monocyclique $C_{15}H_{22}O$, la turmérone, et une cétone aromatique, l'ar-turmérone (ou déshydro-turmérone). Ces cétones ont le même squelette carboné. Les constitutions des atlantones et de l'ar-turmérone ont pu être établies et celle de la turmérone a été précisée, à l'emplacement des doubles liaisons nucléaires près. Ces cétones possèdent en commun le groupe



lié au carbone 9 du squelette paramenthanique.

Un certain nombre de dérivés de ces cétones ont pu être obtenus. On les trouve décrits systématiquement dans *Helv.* **17**, 136 (1934) (atlantones), *Helv.* **17**, 376 (1934) (ar-turmérone). La scission hydrolytique des α - et γ -atlantones conduit resp. aux 9-acétyl-dipentène et 9-acétyl-terpinolène, et plus loin et identiquement, au 1-méthyl-4-acétyl-cyclohexène¹⁾ que les auteurs ont d'ailleurs isolé de l'essence de cèdre. La scission de la turmérone peut conduire aux 9-acétyl- α -phellandrène, - α -terpinène, ou - γ -terpinène, ce qui n'est pas encore précisé; l'ar-turmérone conduit à la curcumone (9-acétyl-p-cymène) dont la constitution a été établie en 1924 par *H. Rupe* et *Fr. Wiederkehr*¹⁾.

AZULÈNES.

Un très grand nombre d'huiles essentielles renferment des azulènes, hydrocarbures bleus ou violacés, ou des constituants susceptibles de leur donner naissance par déshydrogénation. Les azulènes qui ont pu être isolés répondent à la formule $C_{15}H_{18}$. On trouve leur histoire antérieure à la première publication de Pfau et *Pl. Plattner* dans *Helv.* **19**, 858 (1936).

Pfau et *Plattner* ont pu identifier l'eucazulène et le gurjunazulène au S-gaïazulène, ils ont obtenu, par la déshydrogénation de plusieurs constituants de l'essence de vétiver, un nouvel azulène: le vétivazulène.

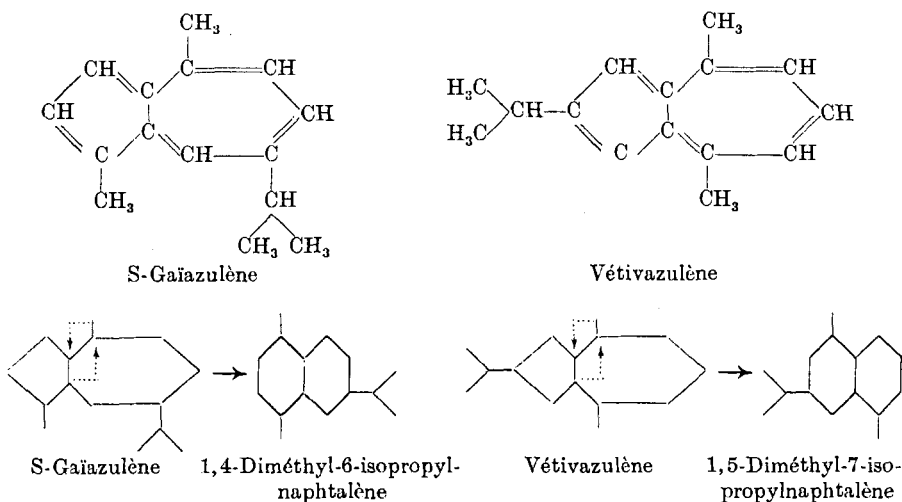
Ils ont établi que ces azulènes renferment le noyau du cyclopentano-cycloheptane, l'azulène fondamental, bicyclo-[0,3,5]-décapentaène-(1,3,5,7,9), a été préparé à partir de la cyclopenténo-cycloheptanone obtenue, suivant les données de *W. Hückel* et *L. Schnitzspahn*, en ozonisant la Δ -9,10-octaline. Cette même cétone a conduit, après action du réactif de *Grignard* convenable et déshydrogénation, aux 4-méthyl-, 4-éthyl- et 4-phényl-azulènes.

¹⁾ *Helv.* **7**, 654 (1924).

Les auteurs ont montré que le S-gaïazulène est le 1,4-diméthyl-7-isopropyl-azulène et que le vétivazulène est le 2-isopropyl-4,8-diméthyl-azulène.

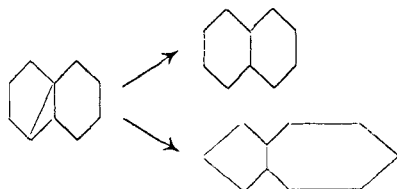
En collaboration avec *B. Susz*, ils ont établi la présence du même groupe absorbant, celui de l'azulène fondamental, dans les spectres ultra-violetts du gaïazulène et du vétivazulène.

Et depuis, travail encore inédit, la synthèse du vétivazulène a été faite, confirmant la structure proposée.



Pfau et *Plattner*, constatant que la déshydrogénation de certains composés sesquiterpéniques donne naissance à la fois à un azulène et à un carbure naphthalénique: S-gaïazulène et 1,4-diméthyl-6-isopropyl-naphtalène (gaïalène), vétivazulène et 1,5-diméthyl-7-isopropyl-naphtalène (vétivalène), ont formulé l'hypothèse très vraisemblable de migrations cycliques à partir des substances naturelles dans le sens noyau azulénique → noyau naphthalénique.

L'opinion s'accrédite que noyau azulénique et noyau naphthalénique peuvent encore provenir de ruptures d'un noyau tricyclique, selon le schéma:



et c'est ainsi que *G. Komppa* et *G. A. Nyman*¹⁾ précisent la struc-

¹⁾ C. R. du Labor. de Carlsberg, Série Chimie, 22, 72 (1937).

ture et la déshydrogénation du ledol, que *Radeliffe* et *Short*¹⁾ expliquent la formation de S-gaïazulène à partir de l'aromadendrène.

Ainsi donc, on peut penser que tout un chapitre de la chimie des sesquiterpènes est en voie de s'éclairer.

D'autres travaux ont trait à la chimie des hydro-azulènes et de leurs dérivés oxygénés, ils représentent l'effort poursuivi durant six années par une équipe de travailleurs qu'animaient la science et la ténacité de Pfau. Une partie de ces travaux fera l'objet de prochaines publications.

Celles-ci marqueront, plus profondément encore que leurs devancières, le prix de la disparition d'un chimiste parvenu à la maîtrise exceptionnelle de son métier.

Genève, septembre 1938.

Y. R. Naves.

LISTE DES PUBLICATIONS D'ALEXANDRE ST. PFAU.

1. (avec *J. Houben*). Katalytische Hydrierung von Oxy- und Aminobenzoesäuren, B. **49**, 2294, 2745 (1916).
2. Synthetische Versuche in der Terpen- und Alkaloid-Reihe, Dissertation inaugurale en vue du Doctorat en Philosophie, Berlin, 1919.
3. Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode, J. pr. [2] **102**, 276 (1921).
4. The aldehydes: their odour and their uses. Perf. ess. oil Rec., **13**, 382, 422 (1922); **14**, 12 (1923).
5. Sur la constitution du lichénol, Parfums de France, **2**, 137 (1924).
6. Über die Konstitution des Sparassols, B. **57**, 468 (1924).
7. The citronellal content of oil of Eucalyptus citriodora (Hook), Perf. ess. oil Rec., **16**, 183 (1925).
8. The detection of benzylalcohol as dibenzylxalate, Perf. ess. oil Rec., **16**, 190 (1925).
9. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile, I. Die Konstitution des Atranorins, Helv. **9**, 650 (1926).
10. (avec *A. Ofner*). Über die Einflüsse der Lösungsmittel auf die Bildung der Methyl-naphtylketone, Helv. **9**, 669 (1926).
11. Laboratory notes: 1, A new constituent of lavender oil; 2, The composition of castoreum, Perf. ess. oil Rec., **18**, 205 (1927).
12. Über die reduktive Aufspaltung des Di-eugenol-äthylen-äthers. Helv. **11**, 877 (1928).
13. (en partie avec *A. Ofner*). Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile II. Die Konstitution der Barbatinsäure, Helv. **11**, 865 (1928).
14. (avec *Pl. Plattner*). Reduktion der Glycidester zu 1,3-Glykolen und deren Überführung in ungesättigte primäre Alkohole, Helv. **15**, 1250 (1932).
15. Über ein natürliches Vorkommen von Methyl-n-octylketon. Helv. **15**, 1267 (1932).
16. Über Sesquiterpenketone (Communication préliminaire). Helv. **15**, 1481 (1932).
17. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile, III. Synthese der Hämatommsäure. Helv. **16**, 282 (1933).
18. (avec *Pl. Plattner*). Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. I. Über Atlanton, dem Riechstoff der echten Cedernholzöle, Helv. **17**, 129 (1934).

¹⁾ Soc. **1938**, 1201.

19. (avec *H. Rupe, G. Clar et Pl. Plattner*). Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. II. Über Turmeron, den Riechstoff des Curcumaöls, *Helv.* **17**, 372 (1934).
20. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile. IV. Über Chloratranorin, *Helv.* **17**, 1315 (1934).
21. Beziehungen zwischen Geruch und Konstitution bei den Alkoxycumarinen. Ein neues Produkt mit Selleriegeruch. *Riechstoffindustrie* **10**, 57 (1935).
22. (avec *J. Pictet, Pl. Plattner et B. Susz*). Etudes sur les matières végétales volatiles. III. Constitution et synthèse du carlinaoxyde. *Helv.* **18**, 935 (1935).
23. (avec *Pl. Plattner*). Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. IV. Über die Konstitution der Azulene. *Helv.* **19**, 858 (1936).
24. (avec *Pl. Plattner*). Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe. V. Über die Darstellung des Grundkörpers der Azulenreihe. *Helv.* **20**, 224 (1937).
25. (avec *B. Susz et Pl. Plattner*). Etudes sur les matières végétales volatiles. VI. Sur les spectres d'absorption de l'azulène, du gaïazulène et du vétivazulène, *Helv.* **20**, 469 (1937).
26. (avec *Pl. Plattner*). Transformation d'acides aliphatiques non saturés en cyclopenténones. *Helv.* **20**, 1474 (1937).
27. Über die Zusammensetzung der käuflichen Eichenmoosprodukte. *Riechstoffindustrie*, **12**, 173, 208 (1937).

178. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVII.

Production de l'acétylène dans des mélanges de méthane et d'hydrogène par l'arc électrique à différentes fréquences

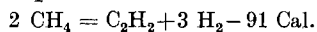
par *E. Briner, J. Desbaillets et J.-P. Jacob*.

(26. X. 38.)

De nombreuses études, de caractère scientifique ou technique, ont été faites sur la production de l'acétylène à partir du méthane, soit par voie purement thermique, soit au moyen de décharges électriques de diverse nature.

Ayant reconnu, dans plusieurs séries de travaux effectués dans ce laboratoire¹⁾, l'effet favorable exercé, dans diverses synthèses opérées à l'aide de l'arc électrique, par l'accroissement de fréquence du courant, nous avons voulu nous rendre compte s'il en était de même pour l'obtention de l'acétylène. Ce sont les principaux résultats de nos recherches qui sont exposés dans ce mémoire.

Nous croyons devoir citer tout d'abord, en vue des comparaisons ultérieures, quelques indications bibliographiques. Comme base d'estimation des rendements, les auteurs ont considéré généralement l'équation thermochimique:



Cette équation ne représente nullement, cela va sans dire, le mécanisme réel de la formation de l'acétylène, qui comporte en effet

¹⁾ Voir les mémoires précédents.