

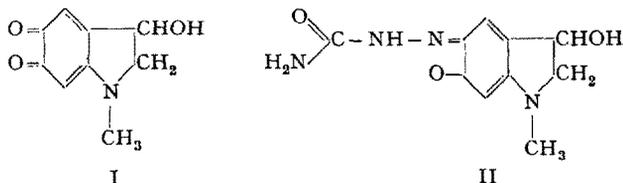
Summary

Some new derivatives of adrenochrome have been obtained, namely noradrenochrome, ethylnoradrenochrome, *N*-isopropylnoradrenochrome and epininochrome.

La monosemicarbazone de l'adrénochrome

L'un de nous¹ a montré récemment que l'activité hémostatique de la semicarbazone de l'adrénochrome ou adrenoxyl était sensiblement égale pour les variétés lévogyre, dextrogyre et racémique. Cette propriété physiologique n'est donc pas influencée par le signe du pouvoir rotatoire de l'adrénaline utilisée pour la synthèse de la semicarbazone envisagée.

Nous avons poursuivi l'étude physique de l'adrénochrome et de sa monosemicarbazone que nous représentons ci-après sous la forme d'ion dipolaire proposée pour le premier par J. HARLEY-MASON²:



1° *Solubilité*. L'adrénoxyl est insoluble dans les hydrocarbures, dans les éthers-oxydes (éther ordinaire, dioxane) et dans le chloroforme. Par ailleurs, il se dissout facilement dans la pyridine (0,3% à 15°C), dans les alcools méthylique et éthylique, et dans la glycérine. La variation de la solubilité dans l'eau avec la température s'établit comme suit pour la variété 1+ :

- A 5°C: 0,310 mg/cm³,
- à 10°C: 0,350 mg/cm³,
- à 15°C: 0,365 mg/cm³,
- à 20°C: 0,400 mg/cm³.

Ajoutons encore que l'adrénoxyl présente une tendance très accusée à rester en solution sursaturée et que l'équilibre n'est atteint généralement qu'après 12 à 15 heures.

Nous avons donné par ailleurs³ les valeurs pour les trois variétés optiques d'adrénochrome.

L'impossibilité d'obtenir un dérivé disubstitué de l'adrénoxyl et son insolubilité dans les solvants non hydroxylés nous incitent à lui attribuer la structure II ci-dessus.

2° *Etude spectrale*. Les mesures ont été effectuées avec le spectrophotomètre de Beckman, modèle D. U. Les courbes correspondent à des solutions aqueuses aux concentrations suivantes:

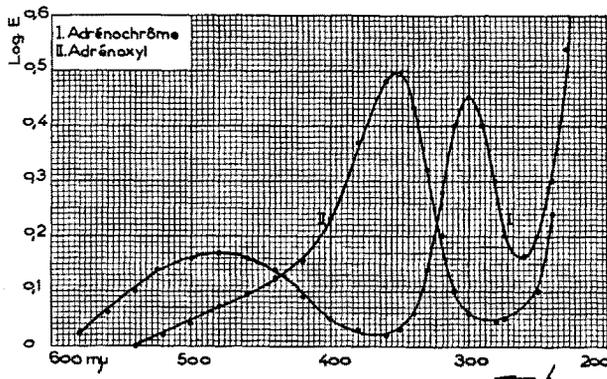
- Adrenochrome 0,001%,
- Adrénoxyl 0,0005%.

Position des maxima d'absorption:

- Adrenochrome 3,000 Å et 4,820 Å,
- Adrénoxyl 3,530 Å.

La position de ces bandes n'est pas modifiée si l'on remplace l'eau comme solvant par de l'alcool méthylique.

3° *Etude polarimétrique*. Les mesures du pouvoir rotatoire ont été effectuées à l'aide d'un appareil équipé spécialement pour être très sensible et très lumineux, car les solutions concentrées d'Adrénoxyl sont très absorbantes et ne donnent que des angles de polarisation rotatoire faibles.



Notre installation était dotée d'une source lumineuse à grand éclat: lampe à vapeur de mercure Philips SP 500 à refroidissement à eau, et d'un monochromateur permettant de séparer les différentes raies du mercure; en outre, l'analyseur permettait de faire des mesures à une minute près lorsque l'absorption du faisceau lumineux n'était pas trop intense. Les résultats obtenus à l'aide d'une cellule de 115 mm pour la raie jaune du mercure ont été les suivants:

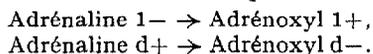
a) Adrénoxyl obtenu à partir d'adrénaline 1 :

Solvant	Concentration en g/100 cm ³	α	$[\alpha]_{5,790}^{15^\circ}$
Méthanol . . .	0,15	+14'	+135°
Pyridine . . .	0,15	+37'	+352°

b) Adrénoxyl obtenu à partir d'adrénaline d :

Solvant	Concentration	α	$[\alpha]_{5,790}^{15^\circ}$
Méthanol . . .	0,15	-14'	-135°
Pyridine . . .	0,15	-46'	-396°
Pyridine . . .	0,215	-57'	-394°

Nous constatons donc que l'oxydation de l'adrénaline par l'oxyde d'argent ne donne pas lieu à une synthèse asymétrique, que l'adrénochrome préparé à partir d'adrénaline optiquement active, soit lévogyre, soit dextrogyre, possède effectivement un atome de carbone asymétrique, et que l'oxydation provoque une inversion du sens de rotation de la lumière polarisée:



Nous étudierons ultérieurement l'influence de la nature du solvant sur le pouvoir rotatoire spécifique.

4° *Etude radiocristallographique*. Les variétés lévogyre et dextrogyre se présentent sous deux formes cristallines

¹ C. BEAUDET, P. TRABERT et F. HENAU, Arch. Int. Physiol. 57, 343 (1950).

² J. HARLEY-MASON, Exper. 4, 307 (1948).

³ C. BEAUDET, Exper. 6, 186 (1950).

bien distinctes. L'une est caractérisée par un faciès en aiguille, l'autre par un faciès en paillette. Ces deux variétés se forment quasi simultanément au cours du refroidissement lent d'une solution aqueuse saturée. On passe très facilement d'une variété à l'autre par redissolution et recristallisation. A ce stade actuel de la recherche, nous n'avons pas encore pu déterminer les conditions précises de la transformation d'une variété dans l'autre; nous ignorons donc quelle est à l'état solide la forme stable.

La variété racémique fera l'objet d'une étude ultérieure.

Première forme: faciès en aiguille. Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Ils sont allongés suivant l'axe c et généralement limités par les faces (110) et (010). Ils présentent d'autres part un dichroïsme très marqué.

Les cristaux sont rouges ou jaunes suivant que la direction de vibration de la lumière incidente est perpendiculaire ou parallèle à l'axe d'allongement, c'est-à-dire l'axe c . L'examen radiocristallographique des monocristaux nous a conduit aux valeurs suivantes pour les dimensions de la maille élémentaire:

$$\begin{aligned} a &= 7,51 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b &= 20,62 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ c &= 6,88 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les rapports des paramètres sont donc $a:b:c = 0,364:1:0,334$. En admettant quatre molécules dans la maille-unité, la densité calculée est 1,465.

Les extinctions systématiques s'observent pour $h00$ lorsque h est impair, pour $0k0$ lorsque k est impair, pour $c01$ lorsque 1 est impair. Le groupe de recouvrement est ainsi déterminé sans ambiguïté; c'est $P2_12_12_1$, et l'élément asymétrique est donc constitué par une seule molécule d'adrénoxy.

Deuxième forme: faciès en paillette. Ces cristaux également orthorhombiques sont aplatis suivant l'axe b et légèrement allongés suivant l'axe a . Une pareille lame (010) ne nous a pas montré de dichroïsme. Les caractéristiques réticulaires sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 10,83 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}, \\ b &= 18,95 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ c &= 5,33 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_12_12_1$. L'élément asymétrique est constitué par une seule molécule d'adrénoxy.

Nous voyons donc que les variétés gauche et droite dans chacune des deux formes cristallines sont indiscernables par les méthodes radiocristallographiques. Seules des mesures de pouvoir rotatoire en solution permettent de faire cette discrimination.

C. BEAUDET, F. DEBOT, H. LAMBOT et J. TOUSSAINT

Société Belge de l'Azote des Produits Chimiques du Marly, Liège, et Laboratoire de Physique expérimentale et de Cristallographie, Université de Liège, le 8 novembre 1950.

Summary

The physical properties of adrenochrome-semicarbazone are described: Solubility in various solvents, spectral absorption between 0.2 and 0.6 microns, rotatory power.

The crystal structure has been investigated and the relative spacings for the unit cell have been calculated.

Über den Kontaktaustausch an Ionen-austauschern

Ionen können an Ionenaustauschprozessen¹ nicht teilnehmen, wenn sie infolge ihrer Größe in das Netzwerk des Ionenaustauschharzes nicht eindringen können². Zwischen solchen großen Ionen und gleich geladenen Ionenaustauschern kann jedoch ein Austausch von Gegenionen stattfinden, zum Beispiel von Anionen zwischen quaternären Ammoniumkationen und Anionenaustauschern³ oder Kationen zwischen Pektinatanionen und Kationenaustauschern⁴. Eine solche Neukombination von Ionen wird als *Kontaktaustausch*⁵ bezeichnet. Ein Kontaktaustausch spielt sich auch zwischen den Partikeln des gleichen Ionenaustauschers oder zweier verschiedener Austauscher ab. Besonderes Interesse besitzt der Ionenaustausch zwischen verschiedenen Austauschern, wenn nach der Neuverteilung der Gegenionen die Austauscher leicht wieder zu trennen sind. Dazu müssen sie sich zum Beispiel in Korngröße oder Dichte unterscheiden wie etwa Austauschharz und Ton⁶ oder grobkörniger und feinkörniger Austauscher⁷.

Im folgenden wird die Anwendbarkeit des Kontaktaustausches für die *Regeneration von Ionenaustauschern* untersucht.

Tabelle I zeigt, daß Kationen- und auch Anionenaustauscher⁸ durch Kontakt mit löslichen oder unlöslichen Polyelektrolyten regeneriert werden können.

Bei der Regenerierung mit Pektin wurde eine zwei-prozentige Pektinlösung durch die Schicht des Kationenaustauschers perkoliert, und anschließend wurde mit warmem Wasser nachgewaschen. — Die Regenerierung mit Ionenaustauschern wurde in einem Glasrohr von 2 m Länge und 0,6 cm Durchmesser ausgeführt. Der feinkörnige Austauscher wurde mit langsam fließendem Wasser von unten durch die Schicht des grobkörnigen Austauschharzes, das zu regenerieren war, geschlämmt. Zum Schluß wurde bei höherer Durchflußgeschwindigkeit des Wassers das feinkörnige Harz vollständig aus dem Glasrohr entfernt und getrennt aufgefangen. — Der Umfang der Regenerierung wurde nach dem Kontaktaustausch durch Perkolat von HCl bzw. NaOH und anschließende Titration des Perkolates ermittelt.

Der Kontaktaustausch gestattet eine einfache *Regenerierung von Gemischbettaustauschern*, da jeweils nur die Gegenionen am Austausch beteiligt sind. Gemischbettaustauscher besitzen hervorragende Entionisierungseigenschaften⁹. Sie mußten jedoch bisher für die Re-

¹ Vgl. Zusammenfassungen: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York 1949). — R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins* (New York 1950). — H. DEUEL und F. HOFSTETTLER, *Exper.* 6, 445 (1950).

² Siehe Literatur bei: H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. chim. acta* 33, 2171 (1950). — R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 43, 734 (1951).

³ R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 43, 734 (1951).

⁴ L. ANYAS-WEISZ, J. SOLMS und H. DEUEL, *Mittlg. Lebensmitt. Hyg.* 42, 91 (1951).

⁵ H. JENNY und R. OVERSTREET, *J. Phys. Chem.* 43, 1185 (1939); *Soil Sci.* 47, 257 (1939).

⁶ L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agr. College Sweden* 16, 670 (1949).

⁷ T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *Disc. Faraday Soc.* 7, 90 (1949).

⁸ Wir danken Herrn Dipl.-Ing. F. FURRER von der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, für die freundliche Überlassung der Ionenaustauscher.

⁹ C. W. DAVIES und G. H. NONCOLLAS, *Chem. Ind.* 69, 129 (1950).