

238. Note à propos de la dibenzoylguanidine

par M. Langer.

(13 VIII 51)

Peck et ses collaborateurs¹⁾ ont récemment obtenu la dibenzoylguanidine (F. 165—166⁰) par oxydation de l'heptabenzoylstreptidine, et ils ont confirmé le travail de *Walther & Włodkowsk*²⁾, selon lequel la réaction entre le chlorure de benzoyle et la guanidine en solution alcaline fournit, dans les conditions dans lesquelles ils ont opéré, de la dibenzoylurée (F. 210⁰). Dans la même réaction, *Korndörfer*³⁾ croyait avoir obtenu de la dibenzoylguanidine, mais le F. indiqué (215⁰) est plutôt celui de la dibenzoylurée. L'analyse avait bien été faite, mais pour C et H seulement; or, c'est surtout le dosage de N qui importait, car le remplacement de NH par O change peu les teneurs en C et H, mais bien celle en N.

D'autre part, il ressort des travaux de *Clarke & Gillespie*⁴⁾, de *Karrer & Epprecht*⁵⁾ et de *Marshall* et collaborateurs⁶⁾ que, dans la réaction entre la guanidine en solution aqueuse et les chlorures de benzène-sulfonyles (substitués ou non), il se forme les sels de guanidine des acides correspondants, en milieu faiblement ou modérément alcalin; tandis qu'il se forme des benzène-sulfonyl-guanidines en milieu fortement alcalin. Par analogie avec ce dernier cas, on pouvait s'attendre à obtenir de la dibenzoylguanidine dans la réaction entre le chlorure de benzoyle et la guanidine en solution aqueuse *fortement* alcaline. Nous avons constaté qu'il en est bien ainsi.

Partie expérimentale.

On dissout 12,2 g (0,1 mole) de nitrate de guanidine dans 60 cm³ (0,6 moles) d'hydroxyde de sodium 10-n., en chauffant légèrement. Il reste généralement un léger trouble que l'on élimine par filtration sur verre (résidu: 0,2 g env.). On place cette solution dans un entonnoir à robinet, ajoute 20 g de glace, puis 28,1 g (0,2 moles) de chlorure de benzoyle, et agite énergiquement. Après une demi-minute, il commence déjà à se séparer un abondant précipité caséen. On poursuit l'agitation sous un courant d'eau froide. Après 5 min., on ne perçoit plus nettement l'odeur du chlorure de benzoyle. On agite cependant encore 10 min. à la température ordinaire. On essore le précipité formé, on le lave à l'eau, et le séche tout d'abord une nuit sous vide dans un dessicateur à acide sulfurique, puis trois h. à l'étuve à 110⁰. On obtient ainsi 19 à 20 g d'un produit jaunâtre pulvérulent.

¹⁾ *Peck, Kuehl, Hoffhine, Peel & Folkers*, Am. Soc. **70**, 2322, 2324 (1948).

²⁾ *Walther & Włodkowsk*, J. pr. **59**, 271 (1899).

³⁾ *Korndörfer*, Arch. Pharm. **241**, 478 (1903).

⁴⁾ *Clarke & Gillespie*, Am. Soc. **54**, 1964—68 (1932).

⁵⁾ *Karrer & Epprecht*, Helv. **24**, 310 (1941).

⁶⁾ *Marshall, Bratton, White & Litchfield*, Bl. Johns Hopkins Hosp. **67**, 164—66 (1940); C. **1941** I, 1835.

En acidulant les eaux mères et les eaux de lavage avec de l'acide chlorhydrique, on obtient 2 à 3 g d'acide benzoïque (F. 119—120° non corr.).

Le produit brut jaunâtre ne présente pas de F. net, mais coule vers 136—142°; on le pulvérise et le cristallise dans du benzène (solubilité à l'ébullition: environ 10%), la masse cristalline obtenue fond alors à 165—166° (corr.); le F. ne s'élève pas par nouvelle cristallisation dans le benzène; par cristallisation une nouvelle fois dans l'alcool absolu, on obtient de fines aiguilles blanches F. 167—168° (corr.).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$ Calculé N 15,72% Trouvé (Kjeldahl) N 15,95; 15,87%

RÉSUMÉ.

Traitée par le chlorure de benzoyle en milieu fortement alcalin, la guanidine fournit la dibenzoylguanidine.

Laboratoires Om S.A., Genève.

239. Purification et cristallisation de l' α -amylase d'*Aspergillus oryzae*.

Sur les enzymes amylolytiques XVIII¹⁾)

par Ed. H. Fischer et R. de Montmollin.

(14 VIII 51)

La comparaison des propriétés²⁾ des α -amylases cristallisées de malt³⁾, de bactérie⁴⁾, de pancréas de porc⁵⁾, de salive⁶⁾ et de pancréas⁷⁾ humains a montré qu'elles varient régulièrement lorsqu'on passe du règne végétal au règne animal, ce qui souligne l'étroite parenté pouvant exister entre des protéines de même activité biologique.

Comme c'est souvent le cas pour des enzymes bactériens, l' α -amylase de *B. subtilis* semble plutôt apparentée aux amylases animales. Comme celles-ci, et sous certaines conditions, elle peut être activée par l'ion chlore, mais non par l'ion Ca^{++} indispensable à l' α -amylase de malt⁸⁾.

¹⁾ Préc. Comm., *Helv.* **34**, 325 (1951).

²⁾ K. H. Meyer, *Angew. Chem.* **63**, 153 (1951).

³⁾ S. Schwimmer & A. K. Balls, *J. Biol. Chem.* **176**, 465 (1947), **179**, 1063 (1949); *Ed. H. Fischer & C. H. Haselbach, Helv.* **34**, 325 (1951).

⁴⁾ K. H. Meyer, *M. Fuld & P. Bernfeld, Exper.* **3**, 411 (1947).

⁵⁾ K. H. Meyer, *Ed. H. Fischer & P. Bernfeld, Helv.* **30**, 64 (1947); *Ed. H. Fischer & P. Bernfeld, Helv.* **31**, 1831 (1948).

⁶⁾ K. H. Meyer, *Ed. H. Fischer, A. Staub & P. Bernfeld, Helv.* **31**, 2158 (1948); *P. Bernfeld, A. Staub & Ed. H. Fischer, Helv.* **31**, 2165 (1948).

⁷⁾ K. H. Meyer, *Ed. H. Fischer, P. Bernfeld & F. Duckert, Arch. Biochem.* **18**, 203 (1948); *Ed. H. Fischer, F. Duckert & P. Bernfeld, Helv.* **33**, 1060 (1950); *P. Bernfeld, F. Duckert & Ed. H. Fischer, Helv.* **34**, 1064 (1950).

⁸⁾ S. Schwimmer & A. K. Balls, *J. Biol. Chem.* **179**, 1063 (1949).