

48. Etudes sur les matières végétales volatiles, IX¹).

Sur quelques constituants inédits de l'huile essentielle de rue

par Alexandre St. Pfau †²).

(13. II. 39.)

L'auteur a étudié, à diverses reprises, des fractions de l'huile essentielle de rue d'Algérie (*Ruta montana* L., Rutoïdée) isolées au cours du traitement industriel de quantités importantes de cette essence, ce traitement ayant pour but l'extraction de la méthyl-n-nonylcétone.

Déjà, en 1932, il a annoncé³) avoir identifié dans le mélange des cétones isolées par l'intermédiaire de leurs combinaisons bisulfuriques, la méthyl-n-octylcétone, constituant environ 0,1 % de l'essence. Il a extrait cette même cétone d'une essence de rue d'Espagne, préparée par la distillation du mélange de *Ruta montana* L. et de la rue des jardins: *Ruta graveolens* L.

Or, l'étude attentive de nouvelles quantités du mélange des produits régénérés des combinaisons bisulfuriques a permis de confirmer ces résultats et d'identifier la méthyl-n-amylcétone et la méthyl-n-hexylcétone, et, en outre, les aldéhydes benzoïque et cuminique. Ces quatre constituants n'existent, dans l'essence de *Ruta montana*, qu'à l'état de traces.

Parmi les produits extraits de grandes quantités d'essence au moyen du lavage par la lessive de soude à 2,5 %, l'auteur a caractérisé les α - et β -anéthol-glycols, le phénol, le carvacrol, le gaïacol, la vanilline, les acides capronique, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, l'acide anisique, l'acide salicylique, la xanthotoxine.

Les fractions neutres, séparées des aldéhydes et cétones au moyen du traitement bisulfurique, ont été distillées. Outre l' α -pinène, le limonène et le cinéol, déjà décelés dans une essence algérienne par Power et Lees⁴), l'auteur a identifié le paracymène. L'étude des alcools et des esters à point d'ébullition inférieur à 180° sous 4 mm, dont une proportion importante (environ 4 à 5 % des essences traitées) a été isolée, figurait parmi les projets de A. St. Pfau. Le résidu de distillation a livré la xanthotoxine, l'éther méthylique de l'ombelliférone, les acides caprique et palmitique, une lactone C₁₅H₁₄O₃ nommée rutolide, la propionyl-butryl-dioxime, à côté

¹) VIII^e communication: Helv. **22**, 202 (1939).

²) La présente communication a été rédigée par Y. R. Naves, d'après le projet de publication et les cahiers de laboratoire de A. St. Pfau.

³) Helv. **15**, 1267 (1932).

⁴) Soc. **81**, 1585 (1902).

d'autres coumarines, de paraffines et de phénols dont l'identification reste incomplète.

Nous nous bornerons à souligner la découverte de la *xanthotoxine*: ce produit a été rencontré par *Brandt* dans les fruits de *Ruta angustifolia* Pers., alors que ceux de *Ruta graveolens* L. renferment, d'après le même auteur, du bergaptène¹). D'autre part, c'est la première fois que se trouvent décelés dans une huile essentielle les α - et β -*anéthol-glycols* et la *propionyl-butryl-dioxime* comme représentants de leurs classes de corps. Leur identification, répétée plusieurs fois sur plusieurs lots d'essences d'origine différente et de production récente, semble indiscutable.

Au cours de la publication de 1932 relative à l'identification de la méthyl-n-octylcétone dans l'essence de rue, *A. St. Pfau* a souligné combien était remarquable la découverte d'une méthylcétone aliphatique à nombre pair d'atomes de carbone, car les acides gras, d'où proviendraient les méthylcétones par β -oxydation et décarboxylation, possèdent, en très grande majorité, un nombre pair d'atomes de carbone. La découverte de la méthyl-n-octylcétone, liée génétiquement à l'acide undécyclique, s'ajoute aux exceptions que constituait la présence reconnue d'acide œnanthique dans l'essence de calamus, des acides pélargonique, n-undécyclique et n-tridécyclique dans l'essence d'iris.

En s'entretenant avec le rédacteur de ces lignes, *A. St. Pfau* s'est plu à souligner l'intérêt semblable de la découverte de la méthyl-n-hexylcétone, et à rapprocher les séries si homogènes des méthylcétones et des acides gras identifiés dans l'essence de rue.

méthyl-n-amylcétone	(C ₇)	acide capronique	(C ₆)
méthyl-n-hexylcétone	(C ₈)	acide caprylique	(C ₈)
méthyl-n-heptylcétone	(C ₉)	acide caprique	(C ₁₀)
méthyl-n-octylcétone	(C ₁₀)	acide laurique	(C ₁₂)
méthyl-n-nonylcétone	(C ₁₁)	acide myristique	(C ₁₄)
		acide palmitique	(C ₁₆)

Il exprimait son scepticisme en ce qui concerne la valeur de la théorie de la β -oxydation des acides gras.

(Note du rédacteur.) L'importance de ces observations découle du fait que la théorie de la β -oxydation est assez généralement adoptée. *P. E. Verkade* (Bull. Soc. Chim. Biol. **18**, 990 (1936)) a cependant insisté sur la faiblesse des arguments qui militent en faveur de la β -oxydation.

Il paraît bien arbitraire d'admettre qu'une telle phylogénèse des méthylcétones « paires » ait épuisé la réserve en acides pélargonique et undécyclique de l'essence de rue.

Partie expérimentale.

Cétones et aldéhydes. Les fractions de tête des produits régénérés du mélange des combinaisons bisulfuriques obtenues à l'état

¹) Anatomie und Chemie d. *Ruta graveolens*, Diss. Berlin, 1915.

solide, distillant sous 10 mm entre 50 et 60°, et pesant 40 gr. au départ de 100 kg. d'essence, ont été redistillées attentivement avec une colonne de *Widmer*. Il a été finalement obtenu:

- 1) 8 gr. 6 p. d'éb. 150—152° sous 760 mm.
- 2) 2 gr. 4 p. d'éb. 171—173,5° sous 760 mm.
- 3) 2 gr. 2 p. d'éb. 176—180° sous 760 mm.

La fraction 1 consiste en méthyl-n-amylcétone à peu près pure, $d_{20} = 0,819$; $n_D^{20} = 1,4097$, elle a donné, avec un rendement à peu près quantitatif, une semicarbazone fondant à 120,5—121° après une seule recristallisation dans l'alcool à 50 %, à 122—122,5° après plusieurs recristallisations; le mélange avec la semicarbazone de la méthyl-n-amylcétone synthétique fond à 120—122,5°.

12,790 mg. subst. ont donné 26,270 mg. CO₂ et 11,425 mg. H₂O

5,535 mg. subst. ont donné 0,7865 cm³ N₂ (19°, 709 mm.)

C₈N₁₇ON₃ Calculé C 56,08 H 10,01 N 24,55%

Trouvé „ 56,02 „ 9,99 „ 24,26%

La fraction 2 consiste en méthyl-n-hexylcétone. Elle a donné une semicarbazone de p. de f. 122,5—123°; l'essai de mélange avec la semicarbazone de la cétone synthétique donne p. de f. 123°.

5,530 mg. subst. ont donné 11,815 mg. CO₂ et 5,140 mg. H₂O

3,990 mg. subst. ont donné 0,8610 cm³ N₂ (24°, 714 mm.)

C₉H₁₉ON₃ Calculé C 58,32 H 10,34 N 22,70%

Trouvé „ 58,27 „ 10,40 „ 22,69%

La fraction 3 consiste essentiellement en aldéhyde benzoïque. Oxydée par l'air elle donne de l'acide benzoïque, identifié par le p. de f. 121,5—122° et l'essai de mélange. Traitée par l'acétate de semicarbazide, elle donne la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque de p. de f. 225° (essai de mélange, p. de f. 225°).

Les dernières fractions riches en méthyl-nonyl-cétone donnent, par redistillations à l'aide d'une colonne de *Widmer*, environ 5 gr. (pour 100 kg.) d'une fraction à odeur nette d'aldéhyde cuminique. La moitié a été traitée par la semicarbazide et elle a donné un mélange de semicarbazones qui a été décomposé par recristallisations dans l'alcool à 50 %. Il a été ainsi obtenu 0,3 gr. de la semicarbazone de l'aldéhyde cuminique, identifiée par son p. de f. 210—211° et l'essai de mélange avec la préparation synthétique. L'autre moitié a été traitée par l'oxyde d'argent en présence de soude, et l'acide cuminique obtenu a été identifié par son p. de f. 115° et l'essai de mélange avec l'acide synthétique.

Produits solubles dans la lessive de soude à 2,5 %.

Les chiffres suivants sont relatifs au traitement de 100 kg. d'essence et sont appuyés par l'étude préliminaire de plusieurs lots de même importance.

L'essence a été traitée, à la température normale, par 20 kg., puis par 10 kg. de lessive, et ensuite, à quatre reprises, par 10 litres

d'eau. Les séparations ont été faites après un repos suffisant pour obtenir des phases parfaitement limpides. Les extraits et les lavages ont été réunis, concentrés au bain-marie à environ 2 litres, et ce résidu a été épuisé par l'éther. Il a été extrait 24,5 gr. de produits. Les 24,5 gr. ont été traités systématiquement par l'éther de pétrole contre une lessive de soude à 10 %. Il a été obtenu, par concentration de la phase éthéropétrolique, 12,5 gr. de produits neutres. La phase alcaline a été jointe aux eaux-mères des 24,5 gr. Le mélange a été saturé au gaz carbonique et extrait 4 fois à l'éther, qui en a séparé 120 gr. de phénols. La solution bicarbonatée a été acidifiée à l'aide d'acide sulfurique, au virage du rouge Congo, et extraite à l'éther. Il a été ainsi obtenu 208 gr. d'un mélange d'acides et de phénols.

La fraction neutre pesant 12,5 gr. a été fortement refroidie à l'aide du mélange glace et sel et essorée sur la plaque poreuse. Il a été obtenu 2,4 gr. de produits cristallisés de p. de f. 78—95°. Par cristallisations répétées dans un mélange de benzène et de ligroïne, puis dans le benzène, l'auteur a obtenu deux fractions de poids sensiblement égaux, l'une à p. de f. 114,5—115°, l'autre, la plus soluble dans la ligroïne, à p. de f. 58—58,5°.

Ni l'une ni l'autre ne donnent de réaction avec le chlorure ferrique. La fusion alcaline développe une odeur d'anéthol. L'analyse du produit de p. de f. 114,5—115° indique la formule $C_{10}H_{14}O_3$.

4,180 mg. subst. ont donné 10,105 mg. CO_2 et 2,935 mg. H_2O

$C_{10}H_{14}O_3$ Calculé C 65,89 H 7,75%

 Trouvé „ 65,93 „ 7,86%

Il s'agit de β -anéthol-glycol comme le prouve l'essai de mélange, et le produit de p. de f. 62—62,5° est l' α -anéthol-glycol, l'essai de mélange avec la préparation synthétique étant également satisfaisant¹⁾.

Les produits insolubles dans la solution de carbonate de sodium (120 gr.) ont été dissous dans 500 cm³ d'une solution de soude à 5 %. Par agitation de cette solution avec 1000 cm³ d'éther, il est passé dans la phase éthérée 81 gr. de produits, qui ont été distillés systématiquement avec une colonne de *Widmer* de 180 mm. Il a été obtenu 72,5 gr. d'une fraction de p. de f. + 0,3°; p. d'éb. 94,5°/3,5 mm.; $d_{20} = 0,9755$; $n_D^{20} = 1,5225$, donnant au contact d'une solution hydroalcoolique de chlorure ferrique une coloration vert olive.

1,25 gr. de cette fraction ont été traités par l'isocyanate de phényle, en solution éthéropétrolique, et en présence d'une trace de

¹⁾ Préparations synthétiques selon *Dimroth* et *Schweizer*, Ber. **56**, 185 (1923).

Nous avons appliqué les préfixes α et β en conformité avec la 4me édition du *Beilstein*. Ces préfixes sont parfois utilisés dans l'ordre inverse, ex. *Balbiano*, C. **1907**, II, 50; *Cricgee*, référence dans C. **1934**, II, 2515.

carbonate de potassium. Il a été obtenu 1,10 gr. de phényluréthane du carvacrol, identifiée par le p. de f. 136—137° et par l'essai de mélange.

1 gr. de la même fraction, dissous dans 5 cm³ d'éther absolu a été additionné de 0,3 gr. de sodium, puis maintenu 15 minutes au reflux de l'éther, après addition de 1 gr. de monochloracétate d'éthyle. Le produit brut de condensation a été saponifié, la lessive a été traitée par le gaz carbonique, puis extraite à l'éther (0,2 gr. de phénol ont été récupérés) et la solution aqueuse bicarbonatée a été acidifiée par l'acide sulfurique. Il a été ainsi obtenu 1 gr. d'acide carvacryl-glycolique fondant à 150—150,5° après recristallisations dans l'eau, identifié par ce p. de f.¹⁾ et l'essai de mélange.

La fraction est donc constituée par du carvacrol.

Les produits non extraits par l'éther de la solution sodique ont été récupérés. L'ensemble pèse 38 gr. Ils ont été distillés systématiquement avec une colonne de *Widmer* de 220 mm. Il a été ainsi obtenu les fractions suivantes:

1) p. d'éb. 59—61°/3,5 mm.	4 gr., FeCl ₃ ,	coloration violet bleu
2) » 68°	8 gr., FeCl ₃ ,	» vert émeraude
3) » 94—95°	22 gr., FeCl ₃ ,	» vert-brun sale
R)	5,5 gr., FeCl ₃ ,	» violet-brun

La fraction 1 a donné par le traitement habituel, le p-nitrobenzoate de phényle p. de f. 127,5—128°, identifié par ce p. de f.²⁾ et l'essai de mélange.

4 gr. de la fraction 2 ont été méthylés au sulfate de méthyle. Il a été obtenu 3,2 gr. d'éther de p. d'éb. 98°/18 mm.

1 gr. d'éther dissous dans 2,8 cm³ d'acide acétique a été additionné de 3 cm³ d'acide nitrique concentré. Après 30 minutes de repos, le mélange a été coulé sur de la glace; les cristaux jaunâtres précipités ont été recristallisés, p. de f. 127—127,5°. L'essai de mélange avec le 2,5-dinitrovératrol synthétique montre le même p. de f. La fraction 2 renferme donc du gaïacol.

La fraction 3, traitée par le monochloracétate d'éthyle, comme il a été dit plus haut, a donné abondamment de l'acide carvacryl-glycolique.

Les produits insolubles dans la solution de bicarbonate de sodium comprennent donc le carvacrol, et de faibles proportions de phénol et de gaïacol.

Les 208 gr. de produits libérés de la solution bicarbonatée ont été dissous dans 1000 cm³ de lessive de soude à 5 % et cette solution a été extraite à l'éther dans un percolateur. L'éther a libéré 9,4 gr. de phénols, consistant encore en phénol et gaïacol.

¹⁾ *W. Steinkopf et Th. Höfner*, J. pr. [2] **113**, 141 (1926), indiquent p. de f. 149°.

²⁾ *L. Ch. Raiford, R. Taft et H. P. Lankelma*, Am. Soc. **46**, 2051 (1924).

Les 198 gr. récupérés de ce nouveau traitement ont été séparés en deux fractions par distillation. La première, 121 gr., distille entre 57^o/4 mm. et 190^o/1,5 mm., la seconde (résidu) pèse 75 gr.

Les 121 gr. ont été distillés systématiquement sous 3,5 mm. et 0,75 mm. suivant l'ordre des p. d'éb. à l'aide d'une colonne de *Widmer*.

Les fractions suivantes ont été obtenues:

A-1 p. d'éb.	53—60 ^o /3,5 mm.	8 gr.	FeCl ₃	coloration	brun-sale
A-2 »	110—115 ^o /3,5 mm.	14,2 gr.	FeCl ₃	»	brun-sale
A-3 »	120—123 ^o /3,5 mm.	25 gr.	FeCl ₃	»	violet-brun
A-4 »	123—125 ^o /3,5 mm.	40 gr.	FeCl ₃	»	violette
A-5 »	123 ^o /0,75 mm.	9,2 gr.	FeCl ₃	»	brun-rougeâtre
A-6 »	125—136 ^o /0,75 mm.	18,4 gr.	FeCl ₃	»	brun-rougeâtre
A-7 »	136—140 ^o /0,75 mm.	5,1 gr.	FeCl ₃	»	brun-noirâtre
A-Résidu		2 gr.	FeCl ₃		

La fraction A-3 était partiellement cristallisée, 4, 6 et 7 étaient entièrement solides. Les fractions A-2 et A-3 avaient une odeur vanillinée. Elles ont été réunies et traitées par la solution de 70 gr. de bisulfite de sodium dans 135 cm³ d'eau, au bain-marie. Après refroidissement et addition de 160 cm³ d'eau, il a pu être extrait par l'éther 30 gr. de produits. La lessive bisulfitique a été additionnée de 300 cm³ d'une solution diluée d'acide sulfurique. Il a été essoré 4,3 gr. de cristaux et extrait du filtrat 2,3 gr. d'un produit à odeur de vanilline. Ces 2,3 gr. ont donné abondamment la semicarbazone de la vanilline p. de f. 232—233^o (essai de mélange). Les cristaux pesant 4,3 gr. avaient un p. de f. 155—156^o. Il s'agissait d'acide salicylique (essai de mélange).

0,1532 gr. ont été neutralisés (phtaléine du phénol) par 10,9 cm³ de solution KOH 0,1-n., d'où P. M. = 140,5 (calculé pour C₇H₆O₃ = 138).

Les 8 gr. de la première fraction réunis aux 30 gr. non extraits par la lessive bisulfitique ont été distillés systématiquement. Il a été ainsi obtenu:

S-1) p. d'éb.	50— 65 ^o /3,5 mm.	2,7 gr.
S-2) »	65— 85 ^o /3,5 mm.	3,4 gr.
S-3) »	88—103 ^o /3,5 mm.	1,9 gr.
S-4) »	115—122 ^o /3,5 mm.	5,0 gr.
S-5) »	122—127 ^o /3,5 mm.	20,0 gr.
S-Résidu		4,2 gr.

La fraction S-2 a donné, par les traitements classiques, l'amide capronique p. de f. 98—99,5^o et le capronate de phényl-phénacyle p. de f. 69—69,5^o, identifiés par ces p. de f. et les essais de mélange.

La fraction S-4 a donné l'amide caprylique, p. de f. 102,5—103^o et le caprylate de phényl-phénacyle p. de f. 67—68^o, identifiés par ces p. de f. et les essais de mélange. En outre, l'analyse du caprylate de phényl-phénacyle a été effectuée:

4,280 mg. subst. ont donné 12,270 mg. CO₂ et 2,990 mg. H₂O

C ₂₂ H ₃₆ O ₃	Calculé C 78,06	H 7,75%
	Trouvé „ 78,19	„ 7,82%

La fraction S-5 s'est, à 15—20°, concrétée en une masse butyreuse. Elle a été essorée et la fraction solide, recristallisée dans l'acide acétique dilué, avait le p. de f. 30—31° de l'acide caprique. Cette identification a été confirmée par la préparation de l'amide p. de f. 97° et du caprate de phényl-phénacycle p. de f. 76—76,5° et les p. de f. des mélanges avec les préparations synthétiques correspondantes.

La fraction A-4, p. d'éb. 123—125°/3,5 mm., pesant 40 gr., essorée, a donné 32 gr. d'acide salicylique, p. de f. 155—156° (essai du mélange avec l'acide synthétique).

La partie liquide était constituée en majorité par de l'acide caprique qui a été transformé en amide p. de f. 100,5—101° (essai de mélange).

La fraction A-5 a été traitée par l'éther de pétrole bouillant (200 cm³). Il est demeuré 3,2 gr. insolubles dont, par extraction et recristallisation dans l'alcool à 30 %, il a été obtenu finalement 0,2 gr., p. de f. 181—182°, d'acide anisique (essai de mélange):

4,120 mg. subst. ont donné 9,545 mg. CO₂ et 1,905 mg. H₂O
 $C_8H_8O_3$ Calculé C 63,13 H 5,30 %
 Trouvé „ 63,18 „ 5,17 %

Les fractions A-6 et A-7 (23,5 gr.), semi-solides, ont été essorées. Par cristallisations répétées dans l'alcool à 70 %, puis dans l'éther de pétrole p. d'éb. 60—80°, l'auteur a isolé:

3 gr. d'un produit de p. de f. 146—147°
 3,1 gr. d'un produit de p. de f. 61—62°

Le premier répond à la composition C₁₂H₈O₄.

4,305 mg. subst. ont donné 10,585 mg. CO₂ et 1,405 mg. H₂O
 $C_{12}H_8O_4$ Calculé C 66,7 H 3,7 %
 Trouvé „ 67,06 „ 3,65 %

Il a été identifié à la xanthotoxine, également décelée dans les résidus de la distillation de l'essence de rue (voyez plus loin).

Le produit de p. de f. 61—62° a été identifié avec l'acide palmitique, par l'essai de mélange avec l'acide palmitique d'une autre origine.

La fraction liquide, essorée de A-6 et A-7, réunie aux produits récupérés des eaux-mères de cristallisation de la xanthotoxine et de l'acide palmitique (14,5 gr.), a été distillée. Il a été obtenu:

8 gr. d'acide laurique, identifié par la préparation du laurate de phényl-phénacycle p. de f. 82—83°, et l'essai du mélange avec la préparation synthétique.

5,8 gr. d'acide myristique p. de f. 55—56°, identifié par l'essai de mélange, et par la préparation du myristate de phényl-phénacycle p. de f. 88,5—89°.

Produits insolubles dans la lessive de soude à 2,5%

La fraction de tête des produits non combinés au bisulfite a été distillée sur acide borique, puis sur sodium, et fractionnée systématiquement par la distillation.

Outre l' α -pinène, le limonène, et le cinéol, déjà identifiés par Power et Lees, l'auteur a caractérisé le paracymène dans une fraction de p. d'éb. 55,5—56°/10 mm.; $d_{20} = 0,8527$; $n_D^{20} = 1,4846$; $\alpha_D = +34,45^\circ$, représentant 37 gr. pour 100 kg. d'essence. L'oxydation permanganique a conduit à l'acide p-isopropyl-benzoïque, identifié par le p. de f. 156—156,5° et l'essai de mélange.

100 kg. d'essence de rue ont donné en général 380 à 1200 gr. du mélange de terpènes, p-cymène et cinéol.

Résidu de distillation.

Le résidu de la distillation de l'essence de rue préalablement lavée avec la lessive de soude à 2,5 %, représente 1—1,2 % de l'essence. C'est une masse à demi-cristallisée, de consistance pâteuse, de couleur brun-noirâtre.

1015 gr., correspondant à 100 kg. d'essence de rue, ont été soumis à l'entraînement dans la vapeur d'eau saturée. Il a été obtenu 18 gr. de distillat, à forte odeur de méthyl-nonyl-cétone.

Le résidu a été décanté encore chaud de l'eau qui l'accompagnait (environ 6 litres). Celle-ci a été filtrée à chaud, à travers un filtre préalablement mouillé. Après refroidissement, il s'est séparé 4 gr. de cristaux incolores, de p. de f. 130—180°. Par recristallisation dans l'eau, il a pu être obtenu 2 fractions, l'une de p. de f. 117,5—118°, à odeur coumarinée nette, l'autre, beaucoup moins soluble, inodore, de p. de f. 147—148°.

Le produit p. de f. 117,5—118° a été identifié avec l'éther méthylique de l'ombelliférone, déjà rencontré par l'auteur dans l'essence concrète de lavande¹⁾. L'essai du mélange ne montre pas de dépression du point de fusion.

Le produit p. de f. 147—148° est soluble dans la lessive de soude, d'où l'acide sulfurique le précipite inaltéré. Il est identique au produit isolé des fractions A-6 et A-7 réunies, c'est la xanthotoxine ou 8-méthoxy-[furano-3',2':6,7-coumarine], et cette identité est appuyée sur l'analyse élémentaire, le point de fusion, et la préparation du dérivé 5-nitré, p. de f. 232°, effectuée suivant Thoms²⁾.

Le résidu décanté de l'eau-mère a été traité, durant 3 heures, dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 200°, sous la pression de 50—60 mm. Il a été obtenu 327 gr. d'un distillat qui a été fractionné à l'aide d'une colonne de Widmer:

¹⁾ A. St. Pfau, *Perfumery and Essential Oil Record*, **18**, 205 (1927).

²⁾ B. **44**, 3327 (1911).

1)	120--150°/3,5 mm.	49 gr.
2)	150--185°/3,5 mm.	24 gr.
3)	185--195°/3,5 mm.	61 gr. partiellement solide
	résidu	188 gr.

La fraction 3 a été essorée et les produits solides ont été séparés par cristallisations dans de l'alcool à 70 % en xanthotoxine (12 gr.), éther méthylique de l'ombelliférone (3 gr.), et un produit à odeur coumarinée (2,8 gr.), p. de f. 123—124°; l'identification de ce dernier produit demeure incomplète.

Les 188 gr. de résidu ont été traités par 500 cm³ d'alcool à 95 %, il est demeuré 20 gr. de produits non dissous d'où, par cristallisations, il a été obtenu 12 gr. de xanthotoxine pure.

La solution alcoolique a été additionnée de 150 gr. de lessive de soude à 36 %, et le mélange a été maintenu durant 1 heure à l'ébullition. Après addition d'eau, et élimination de la majeure partie de l'alcool, il a été extrait, à l'aide d'éther, 74 gr. de produits; l'eau-mère, sursaturée par le gaz carbonique, a abandonné 16 gr. de phénols ou produits faiblement acides, et la solution bicarbonatée, acidifiée par l'acide sulfurique, a libéré 88 gr. de produits acides et de lactones.

La fraction de 16 gr. était à demi-solide. Elle a été traitée par 3000 cm³ d'eau bouillante. Cette dernière a abandonné, au refroidissement, 2 gr. d'un produit, cristallisé en longues aiguilles incolores, p. de f. 135—147°; et le p. de f. s'est élevé, après plusieurs recristallisations dans l'alcool à 30 %, à 167,5—168°. Ce corps renferme de l'azote.

3,610 mg. subst. ont donné 7,070 mg. CO₂ et 2,840 mg. H₂O

1,835 mg. subst. ont donné 0,3043 cm³ N₂ (23°, 715 mm.)

C₇H₁₄O₂N₂ Calculé C 53,12 H 8,92 N 17,72%

 Trouvé „ 53,41 „ 8,80 „ 17,99%

L'étude de ce corps était provisoirement délaissée, dans l'intention d'en préparer une quantité plus grande, lorsque, quinze mois plus tard, *A. St. Pfau* eut l'occasion de préparer la dioxime de l'heptane-dione 3,4 et, rapprochant ses caractères de ceux du produit isolé de l'essence de rue, de constater l'identité de ces deux préparations¹⁾.

¹⁾ La propionyl-butyryl-dioxime a été préparée ainsi:

5 gr. de n-dipropyl-cétone ont été traités par 5,5 gr. (107 % de la théorie) de nitrite d'amylo, en présence de 5 gouttes de chlorure d'acétyle et à 0°. Après 5 minutes il a été encore ajouté 5 gouttes de chlorure d'acétyle, puis 30 cm³ d'éther. Après une nuit de contact, à la température de l'eau courante (12—14°), le mélange a été entraîné à la vapeur d'eau, et le distillat agité avec le bisulfite de sodium. La fraction non combinée a été distillée jusqu'à 150°. Le résidu (3,5 gr.) a été traité en milieu alcoolique, au bain marie, par 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 3,2 gr. de lessive de soude à 36 %, durant 1 heure. Après évaporation de l'alcool, refroidissement, la dioxime précipitée a été essorée. Il a été finalement obtenu 0,9 gr. de produit de p. de f. 167,5—168°.

Le reste de la fraction a été sommairement examiné. La benzylation selon *Schotten-Baumann* a donné un produit butyreux fondant à la chaleur de la main. Par action de l'isocyanate d' α -naphthyle, il a été obtenu un produit fondant à 101—101,5° après cristallisations dans l'alcool méthylique à 60 %, et dont l'étude est restée à ce point.

La fraction de 88 gr. régénérée de la solution bicarbonatée sous l'action de l'acide sulfurique, à 35—45°, est à demi-solide. Traitée par l'alcool à 70 %, elle a abandonné 62 gr. d'un produit de p. de f. 85,5—86°, se présentant sous forme de petits cristaux durs, incolores, possédant l'odeur persistante des fractions lourdes d'essence de rue, solubles dans les solutions alcalines chaudes d'où les acides le précipitent. Cette lactone a pour formule $C_{15}H_{14}O_3$.

3,965 mg. subst. ont donné 10,790 mg. CO_2 et 2,040 mg. H_2O

$C_{15}H_{14}O_3$	Calculé C 74,35	H 5,83%
Trouvé „	74,22	„ 5,76%

0,0486 gr. dissous dans 5 cm^3 d'alcool: $\alpha_D = \pm 0^0$

L'auteur a appelé ce produit *rutolide*. Le rédacteur de la présente communication envisage de poursuivre l'étude de cette lactone.

La fraction du résidu non volatile dans la vapeur d'eau a été saponifiée. Les acides peu solubles dans l'eau, régénérés des lessives de saponification, ont été fractionnés sous la pression de 1 mm.

Il a été ainsi isolé:

37 gr. d'acide caprique, identifié par son p. de f. 30—30,5°, l'essai de mélange, et la préparation du caprate de phényl-phénacyle p. de f. 76—76,5° (essai de mélange).

24,5 gr. d'acide palmitique, p. de f. 60—62° (essai de mélange).

RÉSUMÉ.

L'étude de diverses fractions de l'essence de rue d'Algérie, obtenue de *Ruta montana* L., a été entreprise par *A. St. Pfau*.

L'auteur a décelé, en outre des constituants déjà connus: la méthyl-n-amyl-cétone, la méthyl-n-hexyl-cétone, les aldéhydes benzoïque et cuminique, le paracymène, le phénol, le carvacrol, le gaïacol, la vanilline, les acides capronique, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, anisique, salicylique, des esters capriques et palmitiques, l'éther méthylique de l'ombelliférone, la xanthotoxine et, produits décelés pour la première fois dans une huile essentielle: les α - et β -anéthol-glycols, une lactone $C_{15}H_{14}O_3$ nommée rutolide, et la dioxime de la n-heptane-dione-3,4.

Tous ces constituants n'existent qu'en proportions faibles par rapport à l'essence, de l'ordre de 0,1 % et au-dessous.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothée Hohl*.

Genève-Vernier, Laboratoires scientifiques des
Usines *L. Givaudan & Cie, S.A.*