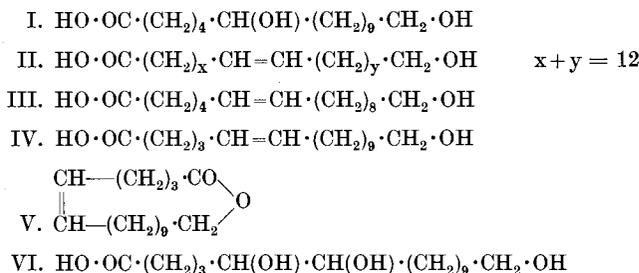


88. Recherches sur l'ambrettolide et ses isomères. II.
Sur les acides Δ^5 - et Δ^6 -iso-ambrettoliques et leurs lactones

par Charles Collaud.

(26 III 43)

La synthèse de l'acide dioxy-6,16-hexadécanoïque (I) et sa transformation en un mélange d'acides iso-ambrettoliques (II) ont été décrites dans un premier mémoire ¹⁾.



Il était à prévoir que la déshydratation, portant sur la fonction alcool secondaire, du dioxy-acide I, devait conduire à quatre oxy-acides non saturés, soit aux deux formes stéréo-isomères de chacun des acides Δ^5 - et Δ^6 -iso-ambrettoliques. Le traitement par le benzène avait permis la séparation des acides provenant de la déshydratation en deux groupes, acides peu solubles et acides facilement solubles dans ce dissolvant. Des premiers, un acide oxy-16-hexadécène-6-oïque ou Δ^6 -iso-ambrettolique (III) avait été séparé à l'état pur, semblait-il, et le p. de f. 71—72° lui avait été attribué. En fait, en soumettant cet acide à de nouvelles cristallisations dans le benzène, mais en ne refroidissant pas en dessous de 30° avant l'essorage, il a été possible d'élever le p. de f. à 77—77,5°. Ce point n'a pas pu être élevé davantage par recristallisation dans d'autres dissolvants ou par formylation, suivie de purification et de saponification de l'oxy-acide formylé. Les dérivés précédemment décrits ont été préparés à nouveau et les constantes suivantes doivent remplacer celles qui avaient été indiquées:

Acide Δ^6 -iso-ambrettolique: P. de f. 77—77,5° (au lieu de 71—72°); dérivé de p-phényl-phénacyle: P. de f. 98—99° (au lieu de 94—95°); acide trioxy-6,7,16-hexadécanoïque, par oxydation au permanganate de potassium: P. de f. 102—103° (au lieu de 100—101°); Δ^6 -iso-ambrettolide: $n_D^{20} = 1,4807$ (sans changement); $d_{20} = 0,9563$ (au lieu de 0,9555).

¹⁾ Helv. **25**, 965 (1942).

Un second acide trioxy-6,7,16-hexadécanoïque, de p. de f. 11 à 115° stéréo-isomère du premier, a été préparé par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide Δ^6 -iso-ambrettolique.

Les acides peu solubles, résiduels de la séparation de l'acide Δ^6 -iso-ambrettolique, ont été examinés à leur tour; ils fondaient à 52—57° et constituaient 30% environ du mélange total des acides non saturés provenant de la déshydratation. Une série de cristallisations dans le benzène a permis d'en isoler un acide fondant à 61—62°, qu'il n'a pas été possible de purifier davantage; de nouvelles cristallisations dans d'autres dissolvants et la formylation suivie de saponification ont laissé le p. de f. inchangé. La constitution de cet acide (établie par ozonation, réduction de l'ozonide en aldéhydo-acide et oxy-acide et oxydation de ces derniers en acides glutarique et oxy-11-undécanoïque) est celle d'un acide oxy-16-hexadécène-5-oïque, ou Δ^5 -iso-ambrettolique (IV).

Une certaine quantité, très faible, il est vrai, d'acides succinique et adipique accompagnent l'acide glutarique dans les produits de dégradation; si la présence du premier est explicable par une oxydation plus poussée, celle du second l'est moins, étant donné l'homogénéité dont a fait montre l'acide de p. de f. 61—62° à l'égard des moyens de purification mis en œuvre.

Deux acides trioxy-5,6,16-hexadécanoïques stéréo-isomères (VI) ont été obtenus à partir de l'acide Δ^5 -iso-ambrettolique, le premier fondant à 81—81,5°, par l'action du permanganate de potassium, le second fondant à 119—119,5°, par l'action de l'eau oxygénée.

La Δ^5 -iso-ambrettolide (V) a été préparée en lactonisant l'acide Δ^5 -iso-ambrettolique par la méthode précédemment décrite¹⁾. On régénère l'acide de p. de f. 61—62° en saponifiant cette lactone; la lactonisation se fait donc sans isomérisation.

Les constantes des Δ^5 - et Δ^6 -iso-ambrettolides sont très voisines:

Δ^5 -iso-ambrettolide	$n_D^{20} = 1,4799$	$d_{20} = 0,9556$	RM_D calculé 75,07	observé 74,96
Δ^6 -iso-ambrettolide	$n_D^{20} = 1,4807$	$d_{20} = 0,9563$	RM_D calculé 75,07	observé 75,01

Quant aux acides iso-ambrettoliques facilement solubles dans le benzène, ils semblent être constitués par un mélange des isomères géométriques des acides Δ^5 - et Δ^6 -iso-ambrettoliques décrits ci-dessus; les acides glutarique et adipique sont contenus, en effet, dans les produits de la dégradation par ozonolyse. Leur séparation n'a pas encore réussi. Ils se signalent par une tendance marquée à se transformer rapidement en estolides, même à la température ordinaire.

Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Acide Δ^6 -iso-ambrettolique de p. de f. 77—77,5° (III).

L'acide iso-ambrettolique de p. f. de 71—72°²⁾ est dissous dans 3 parties de benzène chaud et la solution est refroidie sous agitation

¹⁾ Couaud, *Helv.* **25**, 967 (1942).

²⁾ *Helv.* **25**, 974 (1942).

jusqu'à 30°; on sépare alors par essorage un acide fondant à 73—75°; deux nouvelles cristallisations effectuées dans les mêmes conditions élèvent le p. de f. à 77—77,5°. On n'obtient pas de changement de ce p. de f. en recristallisant successivement dans 10 parties de benzène (refroidissement à 23°), dans un mélange de 10 parties d'éther et une partie d'alcool, dans 15 parties d'acétate d'éthyle et dans 20 parties de chloroforme.

3,845 mgr. subst. ont donné 10,020 mgr. CO₂ et 3,870 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₀ O ₃	Calculé C	71,05	H	11,19%
	Trouvé „	71,07	„	11,26%

Formiate. 1,0 gr. d'acide Δ⁶-iso-ambrettolique et 20 cm³ d'acide formique sont abandonnés à froid pendant 24 heures, puis chauffés au bain-marie pendant 2 heures; l'excès d'acide formique est distillé sous pression réduite, puis le formiate de l'oxy-acide est distillé sous 0,2 mm. (bain d'huile à 240°). On obtient 0,9 gr. d'une substance fondant à 50—53° et à 53—54° après cristallisation dans le pentane. De nouvelles cristallisations laissent le p. de f. inchangé.

3,845 mgr. subst. ont donné 9,640 mgr. CO₂ et 3,470 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₃₀ O ₄	Calculé C	68,40	H	10,14%
	Trouvé „	68,38	„	10,10%

La saponification du formiate régénère l'oxy-acide fondant à 77—77,5°.

Détermination de l'emplacement de la double-liaison. La répétition de la dégradation par ozonolyse effectuée précédemment a conduit aux mêmes produits de coupure, acide adipique et acide oxy-10-décanoïque.

Acide trioxy-6,7,16-hexadécanoïque de p. de f. 102—103°. L'oxydation de l'acide Δ⁶-iso-ambrettolique par le permanganate de potassium est conduite comme il a été indiqué dans le premier mémoire. On cristallise successivement dans l'alcool à 35%, le benzène et l'acétate d'éthyle. P. de f. 102—103°.

3,755 mgr. subst. ont donné 8,670 mgr. CO₂ et 3,575 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₂ O ₅	Calculé C	63,11	H	10,60%
	Trouvé „	62,97	„	10,65%

Acide trioxy-6,7,16-hexadécanoïque de p. de f. 114—115°. 1,0 gr. d'acide Δ⁶-iso-ambrettolique est dissous dans 10 cm³ d'acide acétique et la solution, chauffée au bain-marie, est additionnée, en 2 heures, de 2 cm³ de perhydrol. On chauffe encore pendant 2 heures, puis on reprend par 200 cm³ d'eau distillée; on ajoute 10 gr. de soude caustique en pastilles, concentre à 100 cm³ et met l'acide en liberté par addition d'acide chlorhydrique. On essore, lave à l'eau distillée jusqu'à neutralité et sèche au dessiccateur. Le produit brut fond à 111—113° et à 114—115° après cristallisation dans l'alcool à 33%, le benzène et l'acétate d'éthyle.

3,740 mgr. subst. ont donné 8,630 mgr. CO₂ et 3,550 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₂ O ₅	Calculé C	63,11	H	10,60%
	Trouvé „	62,93	„	10,62%

Points de fusion des mélanges des acides trioxy-6,7,16-hexadécanoïques stéréo-isomères.

Acide p. de f. 102—103°	Acide p. de f. 114—115°	p. de f.
0%	100%	114—115°
10	90	110°
20	80	107,5°
33	67	104,5°
50	50	95°
67	33	92,5°
80	20	96,5°
100	0	102—103°

Dérivé *p*-phényl-phénacylique de l'acide Δ^6 -iso-ambrettolique. P. de f. 98—99°.

3,970 mgr. subst. ont donné 11,310 mgr. CO₂ et 3,125 mgr. H₂O

C₃₀H₄₀O₄ Calculé C 77,53 H 8,68%
 Trouvé „ 77,70 „ 8,81%

Δ^6 -iso-ambrettolide.

La lactonisation est effectuée comme précédemment. 10 gr. d'acide Δ^6 -iso-ambrettolique donnent 9,0 gr. de lactone brute qui sont rectifiés.

Fraction I 117°/0,15 mm. 0,4 gr. $n_D^{20} = 1,4807$
 II 117°/0,15 mm. 7,0 gr. $n_D^{20} = 1,4807$
 III 117°/0,15 mm. 0,6 gr. $n_D^{20} = 1,4806$

P. de f. 28,5°.

$n_D^{20} = 1,4807$; $d_{20} = 0,9563$; RM_D calculé 75,07; trouvé 75,01; $n_F - n_C \times 10^4 = 95,3$;
 $\delta = 99,7$

3,740 mgr. subst. ont donné 10,420 mgr. CO₂ et 3,750 mgr. H₂O

C₁₆H₂₈O₂ Calculé C 76,12 H 11,19%
 Trouvé „ 75,98 „ 11,22%

Acide Δ^5 -iso-ambrettolique de p. de f. 61—62° (IV).

Les acides iso-ambrettoliques peu solubles, de p. de f. 52—57°, résiduels de la séparation de l'acide Δ^6 -iso-ambrettolique, sont cristallisés dans 5 parties de benzène (refroidissement à 25°). Le p. de f. passe à 60—61°, puis à 61—62° en cristallisant dans 4 parties du même dissolvant. On cristallise encore successivement dans 5 parties d'acétate d'éthyle, 10 parties de benzène et un mélange de 10 parties d'éther et 10 parties d'éther de pétrole, sans observer de variation de p. de f.

3,650 mgr. subst. ont donné 9,525 mgr. CO₂ et 3,700 mgr. H₂O

C₁₆H₃₀O₃ Calculé C 71,05 H 11,19%
 Trouvé „ 71,17 „ 11,34%

Formiate. Préparé comme le formiate de l'acide Δ^6 -iso-ambrettolique, le formiate de l'acide Δ^5 -iso-ambrettolique fond à 38—42°

après distillation sous 0,1 mm. et à 43—44° après 3 cristallisations dans le pentane.

3,665 mgr. subst. ont donné 9,210 mgr. CO₂ et 3,390 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₃₀ O ₄	Calculé C	68,40	H	10,14%
	Trouvé „	68,54	„	10,35%

Par saponification du formiate, on régénère l'oxy-acide de p. de f. 61—62°, point qui reste stable à la cristallisation (benzène).

Détermination de l'emplacement de la double-liaison. La solution de 15 gr. d'acide iso-ambrettolique de p. de f. 61—62° dans 400 cm³ d'acide acétique à 95% est traitée par un courant d'oxygène ozoné à 4%, en refroidissant par de l'eau glacée, jusqu'au moment où elle ne réagit plus sur la solution de brome dans l'acide acétique. On l'additionne ensuite de 400 cm³ d'éther, de 50 cm³ d'eau et d'une trace d'hydroquinone et on ajoute, en 10 minutes et en agitant, 10 gr. de poudre de zinc. La température monte à 30°; on filtre, distille les dissolvants sous pression réduite et reprend les aldéhydes par 250 cm³ de benzène bouillant; les sels de zinc sont éliminés par filtration, puis le benzène est distillé sous pression réduite. Les aldéhydes sont dissous dans 600 cm³ d'alcool et additionnés de la solution de 45 gr. de nitrate d'argent dans 150 cm³ d'eau; 420 cm³ de lessive de soude à 5% sont ajoutés en une heure et en agitant. On chauffe ensuite pendant quelques minutes à 70°, on sépare l'argent par filtration et on élimine l'alcool par distillation sous pression réduite. La solution aqueuse est rendue légèrement acide (Congo) par l'acide chlorhydrique, puis elle est extraite à 2 reprises par 100 cm³ d'éther. Après lavage de la solution étherée par 50 cm³ d'eau et distillation du dissolvant, on obtient 10,2 gr. d'acides. Les eaux acides sont évaporées à sec et les sels sont extraits soigneusement à l'éther dans un appareil *Thielepape*, ce qui permet d'obtenir encore 5,3 gr. d'acides.

Les acides sont réunis et dissous dans 600 cm³ d'alcool méthylique additionnés de 3 cm³ d'acide sulfurique. On abandonne pendant la nuit, puis on chauffe à reflux pendant 4 heures. On distille ensuite 450 cm³ d'alcool méthylique, ajoute 1500 cm³ d'eau distillée, extrait à 3 reprises par 200 cm³ de benzène et procède aux lavages usuels de la solution benzénique; on chasse le dissolvant et on distille les esters (colonne *Vigreux*).

Fraction I	70—80°/3 mm.	3,9 gr.
II	80—142°/3 mm.	0,5 gr.
III	142—147°/3 mm.	6,6 gr.

La fraction I est redistillée.

Fraction I,1	67—70°/3 mm.	0,6 gr.	n _D ²⁰ = 1,4238
I,2	70—72°/3 mm.	2,2 gr.	n _D ²⁰ = 1,4246
I,3	72—80°/3 mm.	0,4 gr.	n _D ²⁰ = 1,4266

La fraction I,1 est saponifiée par distillation à reflux pendant deux heures avec 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ d'eau. Après évaporation à sec, on re-

prend par 25 parties d'éther; par refroidissement à 3° et filtration, on obtient 0,05 gr. de cristaux fondant entre 130 et 165° et à 180—182° après nouveau traitement à l'éther; ces cristaux sont constitués par de l'acide succinique (p. de f. du mélange). De la solution éthérée, on retire un acide entièrement soluble dans 1,5 vol. d'eau (acide glutarique).

La fraction I,2 a été analysée.

4,580 mgr. subst. ont donné 8,800 mgr. CO₂ et 3,100 mgr. H₂O

CH₃·OOC·(CH₂)₃·COO·CH₃ = C₇H₁₂O₄ Calculé C 52,47 H 7,55%
 Trouvé „ 52,40 „ 7,57%

La saponification de 2,0 gr. de cet ester par l'acide chlorhydrique fournit 1,5 gr. d'un acide fondant entre 82 et 85° et à 90—92° après cristallisation dans le benzène; cet acide, qui présente les caractères de l'acide glutarique, n'est pas purifié davantage.

0,25 gr. subst. sont entièrement dissous par 0,3 cm³ d'eau à 20°

0,191 gr. sont neutralisés par 2,88 cm³ NaOH n.

C₅H₈O₄ Calculé I. A. = 848 Trouvé I. A. = 844

3,940 mgr. subst. ont donné 6,570 mgr. CO₂ et 2,130 mgr. H₂O

C₅H₈O₄ Calculé C 45,43 H 6,11%
 Trouvé „ 45,48 „ 6,05%

La fraction I,3 est également saponifiée par ébullition avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'acide obtenu est soluble dans 1,5 volume d'eau (acide glutarique) à l'exception de 0,05 gr. de cristaux qui fondent à 148—149° et à 150—151° après cristallisation dans l'eau et sont constitués par de l'acide adipique (p. de f. du mélange).

La fraction III est rectifiée.

Fraction III,1	133—142°/3 mm.	0,7 gr.	n _D ²⁰ = 1,4460
III,2	142°/3 mm.	3,9 gr.	n _D ²⁰ = 1,4479
III,3	142°/3 mm.	1,0 gr.	n _D ²⁰ = 1,4482

1,0 gr. de la fraction III, 2 est saponifié par distillation à reflux, pendant deux heures avec 10 cm³ de soude aqueuse normale et 10 cm³ d'alcool. On dilue par 50 cm³ d'eau, met l'acide en liberté par addition d'acide chlorhydrique, essore, lave à neutralité et sèche au dessiccateur, à froid. P. de f. 54—60° et 69—70° après deux cristallisations dans le benzène.

3,550 mgr. subst. ont donné 8,500 mgr. CO₂ et 3,430 mgr. H₂O

HO·(CH₂)₁₀·CO·OH = C₁₁H₂₂O₃ Calculé C 65,29 H 10,97%
 Trouvé „ 65,30 „ 10,81%

Cet acide et l'acide oxy-11-undécanoïque fondent au même point et il en est de même de leur mélange.

Acides trioxy-5,6,16-hexadécanoïques (VI).

Trioxy-acide de p. de f. 81—81,5°. Préparé par l'action du permanganate de potassium sur l'acide Δ⁵-iso-ambrettolique (suivant la technique décrite pour l'oxydation de l'acide Δ⁶-iso-ambrettolique) ce trioxy-acide fond à 81—81,5°, p. de f. qui ne varie pas par cristallisation (benzène, acétate d'éthyle, alcool à 33 %).

3,870 mgr. subst. ont donné 8,930 mgr. CO₂ et 3,715 mgr. H₂O

C₁₆H₃₂O₅ Calculé C 63,11 H 10,60%
 Trouvé „ 62,93 „ 10,74%

Trioxy-acide de p. de f. 119—119,5°. Préparé en utilisant la technique indiquée plus haut, par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide Δ^5 -iso-ambrettolique, ce trioxy-acide est purifié par cristallisation dans l'éther acétique et dans l'alcool à 50 %.

3,865 mgr. subst. ont donné 8,940 mgr. CO₂ et 3,640 mgr. H₂O

C₁₆H₃₂O₅ Calculé C 63,11 H 10,60%
 Trouvé „ 63,08 „ 10,54%

Dérivé p-phényl-phénacylique de l'acide Δ^5 -iso-ambrettolique. P. de f. 87—88°.

3,575 mgr. subst. ont donné 10,180 mgr. CO₂ et 2,785 mgr. H₂O

C₃₀H₄₀O₄ Calculé C 77,53 H 8,68%
 Trouvé „ 77,66 „ 8,72%

Δ^5 -iso-ambrettolide (V).

La solution de 10 gr. d'acide Δ^5 -iso-ambrettolique dans 20 cm³ d'alcool tiède est neutralisée par de la lessive de soude à 5 %, en présence de phénolphaléine; on évapore à sec et introduit le sel de sodium avec 20 cm³ de glycérine anhydre dans un petit appareil à distiller; on distille 3 cm³ de glycérine sous pression de 3 mm., on fait refroidir à 115°, puis on laisse en contact pendant une heure, à cette température, avec 10 gr. de chlor-3-propane-diol-1,2. On distille ensuite, sous 3 mm., la chlorhydrine qui n'a pas réagi, on fait refroidir à 50° et ajoute une solution de méthylate de sodium préparée en dissolvant 0,2 gr. de sodium dans un peu d'alcool méthylique anhydre. La distillation est poursuivie sous 3 mm.; dès que la température, mesurée dans l'appareil, atteint 200°, on ajoute régulièrement de la glycérine anhydre, en réglant la vitesse d'introduction de façon à maintenir cette température constante. La lactone qui distille avec la glycérine en est séparée par décantation.

Durée	Pression mm.	T. bain	T. app.	T. vap.	Lactone brute cm ³
Départ	3	212°	150°	132°	—
1 heure	3	212	165	132	2
2 heures	3	230	191	132	4
3 „	3	253	202	135	6
4 „	3	250	202	134	8 ½
5 „	3	250	200	133	10
6 „	3	250	200	134	10 ¼

La lactone brute est distillée après avoir été reprise par 50 cm³ d'éther et lavée à trois reprises avec 50 cm³ d'eau distillée.

Fraction I 141—143°/2 mm. 1,0 gr. n_D²⁰ = 1,4800
 II 143°/2 mm. 6,0 gr. n_D²⁰ = 1,4799
 III 143°/2 mm. 1,3 gr. n_D²⁰ = 1,4795

Fraction II:

$n_D^{20} = 1,4799$; $d_{20} = 0,9556$; RM_D calculé 75,07, trouvé 74,96; $n_F - n_C \times 10^4 = 94,0$;
 $\delta = 98,4$

$C_{16}H_{28}O_2$	Calculé I.A. = 0	I.E. = 222	I.I. = 101
	Trouvé „ = 1,4	„ = 224	„ = 99
4,145 mgr. subst. ont donné 11,560 mgr. CO_2 et 4,190 mgr. H_2O			
$C_{16}H_{28}O_2$	Calculé C 76,12	H 11,19%	
	Trouvé „ 76,06	„ 11,31%	

En saponifiant la lactone, on régénère l'acide Δ^5 -iso-ambretto-lique de p. de f. 61—62° (benzène).

Mélange des isomères facilement solubles dans le benzène des acides Δ^5 - et Δ^6 -iso-ambrettoliques.

Les 30,6 gr. d'acides facilement solubles dans le benzène et dans le mélange benzène + benzine¹⁾ constituent une huile visqueuse qu'il est nécessaire de saponifier avant l'analyse: on dissout le produit dans un excès de soude normale, chauffe à reflux pendant une heure, met les acides en liberté, après refroidissement, par l'acide acétique et les extrait à l'éther; la solution étherée est lavée soigneusement à l'eau, puis le dissolvant et l'humidité sont éliminés sous pression réduite, sans chauffer au-dessus de 30°.

4,235 mgr. subst. ont donné 11,060 mgr. CO_2 et 4,250 mgr. H_2O			
$C_{16}H_{30}O_3$	Calculé C 71,05	H 11,19%	
	Trouvé „ 71,22	„ 11,22%	

Conservée à la température du laboratoire, cette préparation évolue rapidement (formation d'estolides):

$C_{16}H_{30}O_3$	Calculé I.A. = 207	I.E. = 0
Préparation récente	Trouvé „ = 200	„ = 5
Après 1 semaine.	„ „ = 177	„ = 37
„ 6 semaines	„ „ = 149	„ = 73

A la température ordinaire, ces acides sont solubles en toutes proportions dans le benzène.

Ozonolyse. 10,8 gr. d'oxy-acides non saturés $C_{16}H_{30}O_3$ solubles dans le benzène sont dissous dans 300 cm³ d'acétate d'éthyle et ozonés à -10°; les ozonides sont réduits par hydrogénation (méthode de Fischer²⁾) en présence de 1 gr. de palladium à 1% sur carbonate de calcium; la température étant maintenue à 0°, les 95% de la quantité calculée d'hydrogène sont absorbés en 75 minutes. Après séparation du catalyseur, l'acétate d'éthyle est éliminé par distillation sous pression réduite et les aldéhydes sont repris par 150 cm³ de benzène; la solution benzénique est extraite à 5 reprises par 30 cm³ d'eau tiède, puis la solution aqueuse des aldéhydo-acides est soumise à l'oxydation par le nitrate d'argent et l'hydroxyde de sodium, comme il a été indiqué plus haut; après séparation de l'argent, les acides sont mis en liberté par un léger excès d'acide chlorhydrique et la solution est évaporée à sec; les acides sont séparés des sels par extraction à l'éther, dans un appareil *Thielepape*. On obtient ainsi 3,6 gr. d'acides bruts qui sont repris par 5 cm³ d'eau; la partie insoluble (1,5 gr.) fond entre 140 et 147° et à 149—150° après deux cristallisations dans l'eau; elle est constituée par de l'acide adipique (épreuve du mélange). L'acide soluble, retiré des eaux-mères, est estérifié par l'alcool méthylique et l'ester obtenu est rectifié soigneusement. La saponification de la fraction principale, par l'acide chlorhydrique dilué, livre un acide fondant entre 85 et 90° et à 92—93° après cristallisation dans le benzène. Sa solubilité dans l'eau et son indice d'acide (calculé: 848, trouvé: 843) permettent de l'identifier à l'acide glutarique.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie., S.A.*,
 Vernier-Genève.

¹⁾ Helv. 25. 974 (1942).

²⁾ G. Fischer, H. Düll, L. Ertel, B. 65, 1467 (1932).