

führen im typischen Falle zu trichter- und schlauchförmigen Bildungen, deren Gestaltung im einzelnen je nach den herrschenden Bedingungen abgewandelt erscheint, und in den Bädern geringster Alkalinität, in denen keine oxydische Deckschicht mehr entsteht und die salzartigen Abscheidungen überhandnehmen, „verwildert“.

6. Besondere Aufmerksamkeit war dem Aufbau der oxydischen Deckschichten gewidmet. Es wurden Beobachtungen über Farbe, Lumineszenz, Doppelbrechung, Grösse der Primärteilchen, Sekundärstruktur, wie Gesamtporosität und Anordnung der Poren mitgeteilt und diskutiert.

7. Die hydroxydischen und salzartigen Anodenprodukte sind ihrer Gestaltung nach unzweifelhaft als Abscheidung aus Lösung entstanden. Als Bildungsweise der oxydischen Deckschicht ist eine Fest/fest-Reaktion, d. h. der unmittelbare Übergang von Metall in Oxyd anzunehmen.

Bern, Chemisches Institut der Universität, Anorg. Abteilung.  
April 1943.

---

**129. Etudes sur les matières végétales volatiles XXIV<sup>1)</sup>.  
Composition de l'huile essentielle et du résinoïde de livèche  
(*Levisticum officinale* Koch.)**

par Y. R. Naves.

(29 V 43)

La livèche (*Levisticum officinale* Koch. = *Angelica levisticum* Baillon = *Ligusticum levisticum* L.; Ombellifère) figure dans la matière médicale depuis l'antiquité<sup>2)</sup>. La racine (*Radix Levistici*) est officinale en Suisse et en Allemagne et la plante est un condiment banal dans beaucoup de régions d'Europe Centrale et Méridionale. Cependant l'essence n'a été que fort incomplètement étudiée.

De l'essence des racines, les chimistes de MM. *Schimmel & Cie* ont isolé du *d*- $\alpha$ -terpinéol ( $\alpha_D = +79^{\circ}18'$ ) identifié par la préparation de la phényluréthane, p. de f.  $112^{\circ}$ , et de la nitrolopipéridide, p. de f.  $151-152^{\circ}$ <sup>3)</sup>. *Braun* a obtenu un composé  $C_{10}H_{18}O$  "analogue au cinéol" et isolé du résidu résineux de la distillation, de l'acide acétique, de l'acide isovalérianique, de l'acide benzoïque<sup>4)</sup>. *Haensel* a décelé dans une essence longtemps stockée, de l'acide myristique et un aldéhyde supposé octylique<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> XXIIIème communication, Helv. **26**, 1034 (1943).

<sup>2)</sup> Voy. *Madaus*, Lehrbuch der biologischen Heilmittel, 1ère partie: Heilpflanzen, 1746, Leipzig, 1938.

<sup>3)</sup> Ber. *Schimmel*, **1897**, I, 27; **1897**, II, 9.

<sup>4)</sup> Arch. Pharm. **235**, 1 (1897).

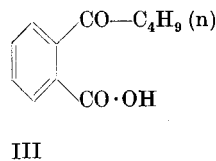
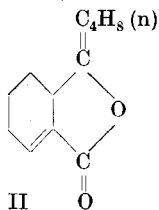
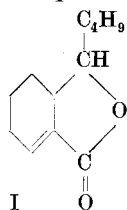
<sup>5)</sup> Geschäftsbericht **1908**, Apr.-Sept.

Nous avons constaté que la majeure partie des essences obtenues par la distillation directe des racines et par la distillation du résinoïde est constituée principalement de butylidène-phtalides et de dérivés hydrophthalidiques.

Ainsi l'analogie organoleptique des essences de céleri et de livèche a-t-elle son origine dans l'étroite parenté ou dans l'identité de constituants. *Ciamician* et *Silber* ont en effet caractérisé la sédanolide ( $\Delta_2$ -tétrahydro-n-butyl-phtalide) (I) et l'anhydride sédanonique ( $\Delta_2$ -tétrahydro-n-butylidène-phtalide) (II) dans les essences de céleri<sup>1)</sup>. Environ vingt ans plus tard, grâce aux efforts accumulés de *Sakai*<sup>2)</sup>, de *Murayama* et *Itakagi*<sup>3)</sup><sup>4)</sup>, de *Noguchi* et *Kawanami*<sup>5)</sup><sup>6)</sup>, une lactone isomère de la sédanolide (Cnidium-lactone) et l'anhydride sédanonique ont été isolés de l'essence d'une autre ombellifère (*Cnidium officinale* Makino), dont les racines figurent dans les droguiers chinois (*Hsiung-Ch'uang*, désignant également la racine de *Conoselinum univittatum* Turcz. = *Selinum Benthani*) et nippons (*Sen Kyū*)<sup>7)</sup>.

Plus récemment, *Kariyone*, *Kanno*, *Sugino*<sup>8)</sup> ont décelé dans l'essence de l'extrait benzénique des fruits d'une autre ombellifère: *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc., saponifiée, un acide ligusticumique  $C_{12}H_{16}O_3$ , donnant au contact d'acide formique la "lactone ligusticumique"  $C_{12}H_{14}O_2$ . Ces produits ont été identifiés respectivement avec l'acide valérophénone-o-carboxylique (III) et avec le butylidène-phtalide (IV) par *Kariyone* et *Kotani*<sup>9)</sup>, cependant que *Noguchi*, *Fujita*, *Kawanami*<sup>10)</sup> isolaient ce phtalide par la distillation de l'essence des racines.

Le constant écueil de toutes les voies de séparation des acides et des lactones au cours de l'étude de ces diverses essences est la lactonisation aisée qui répond à la difficulté d'hydrolyse<sup>11)</sup>. Il est possible de concentrer l'acide sédanonique et même l'acide valérophénone-o-carboxylique dans les conditions où la lactonisation de l'acide o-[ $\alpha$ -oxyamyl]-benzoïque et de ses dérivés hydrogénés est aisée, par exemple lorsqu'on fait traverser par un courant d'anhydride carbonique la solution saline<sup>12)</sup>.



<sup>1)</sup> B. 30, 492, 501, 1419, 1424, 1427 (1897).

<sup>2)</sup> Mitt. Med. Ges. Tokyo, 1916, n° 6, 358; d'après Schw. Ap. Z. 55, 266 (1917).

<sup>3)</sup> *Murayama*, J. Pharm. Soc. Jap. n° 477, 951 (1921); C. 1922, I, 416.

<sup>4)</sup> *Murayama*, *Itakagi*, ibid. n° 493, 15 (1923); C. 1923, III, 252.

<sup>5)</sup> *Noguchi*, ibid. 54, 171 (1934); C. 1935, I, 1069.

<sup>6)</sup> *Noguchi*, *Kawanami*, ibid. 57, 191 (1937); C. 1937, II, 4050.

<sup>7)</sup> Une lactone supposée identique à la cnidium-lactone a été pressentie par *Read* et *Schmidt* dans l'essence de racine d'*Angelica anomala* var. *chinensis* (*Tang kwei*) (Cfr. Pharm. Zentralh. 65, 8 (1924)).

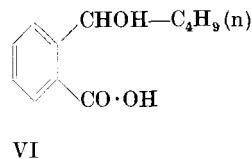
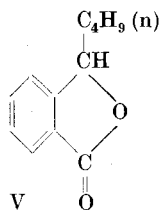
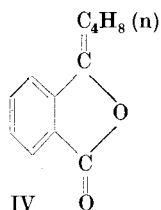
<sup>8)</sup> J. Pharm. Soc. Jap. 56, 113 (1936); C. 1937, I, 1456.

<sup>9)</sup> Ibid. 57, 183 (1937); C. 1937, II, 4051.

<sup>10)</sup> Ibid. 57, 187 (1937); C. 1937, II, 4051.

<sup>11)</sup> Cinétique de l'hydrolyse des phtalides, voy. *Tasman*, R. 46, 653, 922 (1927), en application de la règle de *Hjelt*, B. 24, 1234, 1239 (1891).

<sup>12)</sup> Cfr. *Herzig*, *Meyer*, M. 17, 429 (1896).



Les essences de livèche examinées renfermaient 57 à 76 % d'un mélange de lactones, dérivés plus ou moins hydrogénés de n-butylidène-phthalide associés à ce constituant<sup>1)</sup>. L'hydrogénation nous a livré des n-butyl-hexahydro-phthalides inactifs (V), associés à une faible proportion d'isomères actifs. L'hydrolyse du produit hydrogéné a donné avec un rendement élevé l'acide o-[ $\alpha$ -oxyamyl]-hexahydro-benzoïque inactif (VI), p. de f. 97—97,5°, vraisemblablement identique à l'acide  $\gamma$ -dihydro-sédanolique de *Noguchi*<sup>2)</sup>. Les caractères du mélange des n-butyl-hexahydro-phthalides provenant de l'essence de livèche sont très voisins de ceux de plusieurs des préparations synthétiques précédemment décrites<sup>3)</sup> ou que nous avons réalisées :

	p. d'éb.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D$	RM <sub>D</sub>
de l'essence de livèche .	150°/3,8 mm.	0,9987	1,4726	- 0,30°	55,06
synthétique (v. partie exp.) . . . . .	136°/2,4 mm.	0,9964	1,4722	$\pm$ 0°	55,15
dihydro-sédanolide (de l'ess. de céleri) <sup>3)</sup> . .	141—142°/3 mm.	1,0229	1,4868	- 19,54°	55,13
$\beta$ -dihydro-sédanolide (de la cnidium-lactone) <sup>3)</sup>	131—132°/3 mm.	1,0262	1,4905	- 19,30°	55,30
$\alpha$ -dihydro-sédanolide (de la cnidium-lactone) <sup>3)</sup> .	131—132°/3 mm.	1,0044	1,4717	- 49,95°	54,66

<sup>1)</sup> Deux n-butylidène-phthalides stéréoisomères par la liaison butyldénique peuvent exister (voy. plus loin). Les n-butyl-hexahydro-phthalides sont définis par la situation relative du chaînon butylique et des atomes H du pont (ceux-ci pouvant eux-mêmes être fixés en cis ou en trans), indépendamment de la stabilisation de diverses formes *Sachse-Mohr* cyclohexaniques.

<sup>2)</sup> *Noguchi*, J. Pharm. Soc. Jap. **54**, 171 (1934); C. **1935**, I, 1069. *Berlingozzi*, *Lupo* (G. **57**, 261 (1927)) ont obtenu un acide de p. de f. 131° en saponifiant l'hexahydro-phthalide résultant de la réduction en plusieurs étapes du n-butylidène-phthalide issu de perkinisation. Ce p. de f. est celui observé par *Ciamician*, *Silber* (B. **30**, 1427 (1897)) sur le produit de réduction de l'acide sédanolique par le sodium et l'alcool. L'acide sédanolique soumis au même traitement a donné à *Ciamician* et *Silber* un acide de p. de f. 120° dont l'identité avec le précédent paraît incertaine en dépit de leurs affirmations. *Noguchi* a trouvé pour l'acide «  $\alpha$ -dihydro-sédanolique », p. de f. 126—127°.

<sup>3)</sup> *Noguchi*, J. Pharm. Soc. Jap. **54**, 171 (1934); C. **1935**, I, 1069; valeurs données à 15°, corrigées ici à 20°.

L'hydrogénation du mélange brut de lactones au contact du catalyseur au nickel de *Raney* a livré un mélange de n-butyl-phtalide et de n-butyl-hexahydro-phtalides, ce qui a permis d'admettre la préexistence de phtalides hydrogénés au noyau aromatique. Ce mélange a été traité à 330—340° sur du charbon palladié, donnant ainsi du n-butyl-phtalide sensiblement pur.

	p. d'éb.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$(n_F - n_C) \times 10^4$
Mélange . . . . .	138—144°/2,5 mm.	1,0416	1,51102	137,5
n-butyl-hexahydro-phtalides . . . . .	139°/2,4 mm.	0,9964	1,4722	80
n-butyl-phtalide synth. <sup>1)</sup>	141°/2,4 mm.	1,0672	1,52602	153,1
produit de déshydrogénation . . . . .	140—141°/2,5 mm.	1,0668	1,52543	152,8

Pour isoler les divers éléments lactoniques, les sels sodiques correspondants ont été extraits par l'éther en milieu saturé d'anhydride carbonique. Les premières fractions extraites étaient actives (—3,38°) et particulièrement riches en butyl-phtalide et en ses dérivés hydrogénés. Dès que l'extraction est devenue paresseuse, les acides ont été libérés en acidifiant par l'acide sulfurique au congo et lactonisés progressivement par chauffage à 35—40° sous pression réduite, chaque étape de la séparation étant assurée par un traitement avec la solution de carbonate de sodium. Les dernières fractions lactonisées renfermaient l'anhydride sédanonique.

Les fractions renfermant le butyl-phtalide ont été transformées en esters méthyliques. Après traitement par la semicarbazide, ceux-ci ont été saponifiés et les sels ont été traités par le permanganate de potassium.

Les acides régénérés ont été lactonisés par distillation. Le n-butyl-phtalide résultant a été identifié par la saponification en acide o-[ $\alpha$ -oxyamyl]-benzoïque, p. de f. 73°, par la préparation du dérivé mononitré, p. de f. 54—55°, et par la comparaison de ces produits avec les préparations synthétiques.

Les fractions moyennes, les plus abondantes, renfermaient selon leurs caractères réfractométriques, des n-butylidène-phtalides à côté d'une petite proportion de dérivés perhydrogénés. Le mélange de ces lactones a été converti en esters et ceux-ci ont été traités par le borate triéthylique. Après traitement permanganique, saponification et opération subséquentes similaires à celles utilisées au cours de la purification du butylphtalide, il a été isolé des butylidène-phtalides dont les caractères sont très voisins de ceux de la préparation synthétique et qui ont donné la même phtalazone p. de f. 156°.

<sup>1)</sup> *Noguchi, Kawanami* (loc. cit.):  $d_4^{20} = 1,0630$  à  $1,0728$ ;  $n_D^{20} = 1,51570$  à  $1,52398$ .

n-butylidène-phthalides	p. d'éb.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$(n_F - n_C) \times 10^4$
— de l'ess. de livèche . .	134°/1,5 mm.	1,0966	1,57593	279,3
— par synthèse <sup>1)</sup> . . . .	141°/2,4 mm.	1,1028	1,57803	279,3

L'acide sédanonique a été identifié par la préparation de la tétrahydro-n-butyl-phthalazone p. de f. 135—136°.

Afin de rechercher la présence éventuelle de butényl-phthalides, une partie des lactones a été soumise à l'ozonolyse. Parmi les produits de cette opération, il a pu être décelé l'acide butyrique, l'acide oxalique, l'acide tartronique. Il n'a pas été recueilli d'indices de la formation d'acide acétique, d'acide propionique, d'acide succinique.

La formation d'acide tartronique semble correspondre, compte tenu des conditions opératoires, à la dégradation d'acide dioxy-tartrique, et en l'absence d'acide mésoxalique et de son produit de dégradation: l'acide glyoxylique, il convient d'expliquer ces indications d'après l'hypothèse de *Mills-Nixon*<sup>2)</sup> et de considérer à l'appui de celle-ci l'ozonolyse de l'α-xylène<sup>3)</sup> et la discussion de la structure de l'hydrindène par *Arnold et Evans*<sup>4)</sup>. Ces auteurs ont rendu hautement probable que le pont puisse être une liaison simple (IV).

Il n'a pas été loisible, jusqu'à présent, de reconnaître la composition de préparations de n-butylidène-phthalides par rapport aux stéréoisomères butylidéniques. Il n'a pas été non plus possible d'isoler le n-butylidène-phthalide p. de f. 82—83° décrit par *Berlingozzi et Lupo*<sup>5)</sup> qui l'ont obtenu par perkinisation<sup>6)</sup>.

Au cours de tous ces essais on a pu pressentir la présence de dérivés de dihydro- ou de tétrahydro-phthalides; leur isolement et leur étude font l'objet de développements encore en cours.

Les fractions neutres précédant les fractions riches en phthalides renfermaient très vraisemblablement, en outre de proportions plus faibles de ces produits, de la coumarine. En effet, lors du chauffage en présence de solution de potasse à 50 % il s'est développé une coloration fugace jaune-vert fluoresçant en vert et dans les produits de la fusion alcaline seulement se trouvait de l'acide salicylique.

Une étude succincte des « cires » constituant la fraction du résinoïde non volatile dans la vapeur d'eau a permis d'isoler une propor-

<sup>1)</sup> *Noguchi, Kawanami*, loc. cit., p. d'éb. = 140°/3,5 mm.;  $d_4^{20} = 1,0930$ ;  $n_D^{20} = 1,57542$ .

<sup>2)</sup> *Mills-Nixon*, Soc. **1930**, 2510; Cfr. *Sidgwick, Springhall*, Soc. **1936**, 1532; *Fieser, Lothrop*, Am. Soc. **58**, 2050 (1936); *Hughes, Le Fèvre, Le Fèvre*, Soc. **1937**, 202; *Baker*, Soc. **1937**, 476; *Mc. Leish, Campbell*, Soc. **1937**, 1103; *Sandin, Evans*, Am. Soc. **61**, 2916 (1939); *Lothrop*, Am. Soc. **61**, 2115 (1939); **62**, 132 (1940).

<sup>3)</sup> *Levine, Cole*, Am. Soc. **54**, 338 (1932).

<sup>4)</sup> *Arnold, Evans*, Am. Soc. **62**, 556 (1940).

<sup>5)</sup> *Berlingozzi, Lupo*, G. **57**, 259 (1927); les produits obtenus étaient bien moins instables que celui décrit par ces auteurs.

<sup>6)</sup> *Gabriel, Michael*, B. **11**, 1678 (1878); *Roser*, B. **17**, 2776 (1884); *Bromberg*, B. **29**, 1436; *Gottlieb*, B. **32**, 959 (1899); *Daube*, B. **38**, 206 (1905); *Tasman*, R. **46**, 653 (1927).

tion très faible d'acide palmitique libre, des acides lactonisables correspondant à des hydro-phtalides, et du bergaptène<sup>1</sup>).

Eu égard aux fraudes possibles des essences de livèche au moyen de dérivés phtaliques, il convient de signaler qu'aucune essence ou fraction d'essence n'a donné de réponse positive aux essais de préparation de phtaléines.

L'analyse des essences de livèche devra désormais être conduite en fonction de leur teneur en lactones dérivées du phtalide. Elle devra comporter, autant que possible, un essai de fractionnement distillatoire de l'échantillon d'essence ou des lactones (isolées par l'intermédiaire des sels alcalins correspondants). L'interprétation de la composition des fractions lactoniques peut être basée efficacement sur les valeurs des indices de réfraction; en voici les principaux repères:

	$n_D^{20}$	$(n_F - n_C) \times 10^4$	$\delta$
n-butylidène-phtalides . . . . .	1,5780	279,3	253,3
n-butyl-phtalides . . . . .	1,5260	153,1	143,3
sédanolide <sup>2</sup> ) . . . . .	1,4943	108.	104.
n-butyl-hexahydro-phtalides .	1,4719	80,0	80,4

La présence de dérivés du phtalide dans diverses ombellifères, dans les racines, les tiges, les feuilles et les semences, constitue un fait étrange, car ni ces produits ni d'autres qui pourraient leur être génétiquement liés n'ont été décelés dans d'autres divisions du règne végétal<sup>3</sup>)<sup>4</sup>). Aucune hypothèse ne nous est apparue qui puisse justifier leur pré-

<sup>1</sup>) La présence de coumarines dans les ombellifères est fréquente (4-oxy-7-méthoxy-coumarine, osthol, osthéol, osthrutol, osthrutine, ammonorésinol, angélicine, isobergap-tène, pimpinelline, isopimpinelline, impérorine, iso-impérorine, xanthotoxol, sphon-dine, sphondylène, nodakénétine, nodakénine, peucedanine, oréoséloné, oxypeucedanine). Le bergaptène existe généralement dans des fruits. Cfr. *Simonis*, *Die Cumarine*, 54, Stuttgart, 1916; *Wehmer*, *Die Pflanzenstoffe*, Iéna, 1931 et 1935; *Spaeth*, B. [A.] **70**, 110 (1937). *Tschirch*, *Knill*, *Arch. Pharm.* **237**, 257 (1899) ont décelé l'ombelliféroné parmi les produits obtenus de la racine de livèche. Elle ne préexisterait pas, mais résulterait d'une dégradation au cours de traitements distillatoires.

<sup>2</sup>) D'après *Nasini*, G. **28**, I, 478 (1898); mentionnée comme type des n-butyl-tétrahydro-phtalides. Les caractères réfractométriques de l'anhydride sédanonique n'ont pas été décrits. D'après la structure de ce corps,  $\delta$  doit se trouver dans l'intervalle 115-122, approximativement, et  $n_D^{20}$  au voisinage de 1,506 (déduit de  $M \times n_D^{20}$  calculé selon *Eisenlohr*).

<sup>3</sup>) L'odeur de céleri, de livèche a été reconnue à la gomme résine d'opopanax d'ombellifères (*Opopanax Chironium* Koch.?, Cfr. *Vigier*, *Gommes-résines des ombelli-fères*, Paris, 1869; *Holmes*, *Perfumery and essential oil Record*, **1**, 241 (1910); *Wolff*, *Die natürlichen Harze*, 278, Stuttgart, 1928). L'extrait benzénique de 20 gr. de gomme-résine a été traité avec la lessive à 3% de soude à la température du laboratoire, puis, par 5 cm<sup>3</sup> de solution à 20% de potasse, à 35—40°, ce qui a détruit l'odeur de céleri. Ce dernier extrait, dilué au cinquième, a été oxydé au reflux par le permanganate de potassium. La recherche des dérivés phtaliques (formation des phtaléines de la résorcine et du thymol) a été positive, rendant vraisemblable la préexistence de dérivés du phtalide.

<sup>4</sup>) Du point de vue morphologique, la parenté des genres *Cnidium*, *Ligusticum* (sous-tribu: *Seselinées*) et du genre *Apium* remonte à la division tribale *Aminnées* et la liaison avec le genre *Levisticum* à la division sous-familiale *Apioidées*.

sence. Leur formation concrétiserait-elle un souvenir partiel et peut-être déformé d'un mécanisme biologique aujourd'hui éteint ?

### Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Melle. *D. Hohl*.

Les points de fusion sont corrigés.  $\delta$  représente le coefficient de *Darmois*:

$$\left( \frac{n_F - n_C}{d} \right) \times 10^4$$

*Isolement d'essence de livèche.* 10 kgs. de racines fendues, séchées, récoltées depuis quatre mois et provenant de Belgique, ont été pulvées et ensuite extraites par le benzène. Nous avons ainsi obtenu 4,5 % de résinoïde, masse brune à consistance de miel, d'odeur puissante et caractéristique<sup>1)</sup>.

Ce produit a été soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite, donnant ainsi 185 gr. d'essence jaune or, visqueuse, possédant l'odeur de la livèche qui rappelle celle du céleri mêlée d'un ensemble de notes butyrique, phénolique, musquée. Les principaux caractères analytiques ont été déterminés:

$$d_4^{20} = 1,0028; \alpha_D^{20} = +1,74^{\circ}; n_D^{20} = 1,5422; I. S. = 248,2$$

L'essence est soluble dans 1,8 volume d'alcool à 80 %.

*Acide butyrique libre.* L'essence mise en solution étherée a été extraite par la solution aqueuse à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium. Il a été isolé ainsi 1,2 gr. d'acides extractibles par l'éther, sous la forme d'un liquide épais brun foncé à odeur butyrique. Après le traitement classique il a été obtenu 0,45 gr. de n-butyrate de phénylphénacyle, p. de f. 83,5<sup>o</sup> (Essai de mélange)<sup>2)</sup>.

*Carvacrol.* La solution étherée d'essence résultant de l'opération précédente a été extraite par la solution aqueuse à 3 % de soude. Il a été libéré de cette dernière, par carbonatation, 0,7 gr. de carvacrol, identifié par la préparation du phényluréthane, p. de f. 136<sup>o</sup> (essai de mélange).

*Fractionnement distillatoire de l'essence.* 120 gr. de la fraction neutre ont été divisés par une distillation succincte en trois parties:

- |                        |                               |          |
|------------------------|-------------------------------|----------|
| 1) p. d'éb.:           | 65—128 <sup>o</sup> /2 mm.    | 23,9 gr. |
| 2) „                   | : 128—155 <sup>o</sup> /2 mm. | 85,1 gr. |
| 3) Résidu non distillé |                               | 10 gr.   |

72 gr. de la deuxième partie ont été fractionnés attentivement dans une colonne *Widmer* de 20 tores sous 3,5 mm.; l'odeur forte et caractéristique s'est trouvée rassemblée surtout dans les fractions 3 à 10, limpides et de couleur jaune pâle.

<sup>1)</sup> Cfr. *Naves, Mazuyer*, Les Parfums naturels, 312, Paris, 1939.

<sup>2)</sup> *Drake, Bronitsky* (Am. Soc. **52**, 3715 (1930)) indiquent p. de f. 97<sup>o</sup>; *Barger, Martin, Mitchell* (Soc. **1938**, 1685): 82<sup>o</sup>. Nous avons trouvé pour l'isobutyrate 88<sup>o</sup>. Le n-butyrate semble exclu des cas de polymorphie si fréquents parmi les esters de phénylphénacyle des acides gras.

n° de fraction	Temp. du bain d'huile	Temp. de distillation	Poids de la fraction	Poids distillé	$n_D^{20}$	$(n_F - n_C) \times 10^4$
1	248—250	106 —130	3,5	3,5	1,5149	155
2	250—260	130 —147	4,0	7,5	1,5177	167
3	260—261	147 —149	3,8	11,3	1,5436	213
4	260—261	149 —151	5,0	16,3	1,5547	238
5	260—261	151 —153	6,2	22,5	1,5574	258
6	261—262	153 —154,5	7,4	29,9	1,5647	275
7	262—263	154,5—155,5	8,9	38,8	1,5647	275
8	263—275	155,5—156,5	5,7	44,5	1,5656	276,3
9	275—285	156,5—158	8,9	53,4	1,5668	288
10	285—300	158	4,3	57,7	1,5683	291
Résidu de distillation.			12,4	70,1		

Les tentatives de classement par distillation n'ont pas été prolongées, en raison de la résinification forte.

La fraction 7 a été analysée.

4,010; 3,955 mgr. de subst. ont donné 11,220; 11,060 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,840; 2,730 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	76,56	H	6,43%
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	„ „	75,74	„	7,42%
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	„ „	73,42	„	10,28%
Trouvé „		76,31; 76,27	„	7,92; 7,72%

*Oxydation de la fraction totale.* 3 gr. de la fraction totale p. d'éb. 128—155°/2 mm. ont été agités durant 15 min. au bain-marie avec 3 gr. de lessive de potasse à 50 % et 3 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange, dilué à 75 cm<sup>3</sup> avec de l'eau, a été filtré sur filtre humide et additionné, au reflux, d'une solution saturée de permanganate de potassium jusqu'à coloration persistante (385 cm<sup>3</sup>). Le filtrat a été réduit à 100 cm<sup>3</sup> par évaporation au bain-marie, acidifié au congo par l'acide sulfurique, et entraîné à la vapeur. Du distillat à odeur d'acide butyrique a été préparé le n-butyrate de phényl-phénacyle, p. de f. 83,5—84° (essai de mélange). Les eaux mères non distillées ont été traitées par l'éther au percolateur, donnant 1,2 gr. d'une masse brune gluante, qui a été délayée dans un peu de benzène. La poudre cristalline résultante, essorée à la plaque poreuse, a été sublimée sous pression réduite, p. de f. 88—125°. Elle consistait en un mélange d'acide et d'anhydride phtaliques, identifiés par la formation de fluorescéine<sup>1)</sup>, du phtaléine du thymol<sup>2)</sup> et du phtalate neutre de benzylthiuronium, p. de f. 154°<sup>3)</sup>.

*Hydrogénation au contact du catalyseur Ni Raney.* La moitié de chacune des fractions 4 à 9 ont été mélangées. 15 gr. de ce mélange ont été agités dans l'hydrogène, à 70°, en présence de 40 cm<sup>3</sup> d'alcool 95 % et de 10 gr. de catalyseur de Raney.

<sup>1)</sup> Mode opératoire: Bl. [5] 5, 102 (1938).

<sup>2)</sup> Selon Willstätter, Waldschmidt-Leitz, B. 56, 488 (1923).

<sup>3)</sup> Donlevy (Am. Soc. 58, 1004 (1936)) indique 151°.



Il a été absorbé 2185 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°; 732 mm.), dont 50 % en 16 min., 75 % en 37 min., 90 % en 95 min. et la totalité en 215 min. La quantité théorique pour fixer H<sub>2</sub> sur C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> eût été 2050 cm<sup>3</sup>. Le produit rectifié était une huile jaune pâle, limpide, d'odeur très adoucie, moins caractéristique que celle du produit primitif.

p. d'éb. = 138—144°/2,5 mm.; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0416; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,50700; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,51102;

$$n_F^{20} = 1,52075; (n_F - n_C) \times 10^4 = 137,5; \delta = 132,0$$

4,060; 3,775 mgr. de subst. ont donné 11,170; 10,400 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,305; 3,135 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 75,74	H 7,42%
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	,, ,, 73,42	,, 10,28%
Trouvé ,, 75,03; 75,13	,, 9,11; 9,29%	

*Déshydrogénation du mélange de n-butyl-phtalide et de n-butyl-hexahydro-phtalides.* 4 gr. de ce produit semi-aromatique et 3 gr. de charbon palladié à 10 %<sup>1)</sup> ont été chauffés en atmosphère d'azote, au bain de métal, à 320—340°, durant 6 heures. Après refroidissement, extraction à l'éther, élimination des produits solubles dans la solution à 8 % de carbonate de sodium et distillation, il a été obtenu 2,85 gr. de n-butylphtalide:

p. d'éb. = 140—141°/2,4 mm.; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0668; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,52097; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,52543;

$$n_F^{20} = 1,53625; (n_F - n_C) \times 10^4 = 152,8; \delta = 143,3$$

4,615 mgr. de subst. ont donné 12,840 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,030 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 75,74	H 7,42%
Trouvé ,, 75,88	,, 7,35%	

*Hydrogénation au contact du catalyseur Pt(O<sub>2</sub>) Adams.* 10 gr. du produit semi-hydrogéné, dissous dans 30 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, ont été hydrogénés à 70° en présence de 5 gr. d'un catalyseur moyennement actif. Il a été absorbé en 390 min. 3150 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°; 732 mm.), dont 50 % en 30 min. et 75 % en 180 min. Pour 3 H<sub>2</sub> il eût fallu 3940 cm<sup>3</sup>.

Le produit obtenu était un liquide incolore, d'odeur très douce, rappelant celle du céleri, se comportant à la distillation comme un corps homogène, ne donnant pas de coloration au contact de la solution chloroformique de tétranitro-méthane.

p. d'éb. = 150°/3,8 mm.; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9987; n<sub>C</sub><sup>20</sup> = 1,47023; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,47260; n<sub>F</sub><sup>20</sup> = 1,47833; (n<sub>F</sub> - n<sub>C</sub>) × 10<sup>4</sup> = 81,3; δ = 81,4; RM<sub>D</sub> = 55,06 (Calculée = 54,87); [α]<sub>D</sub> = -0,30°

4,140 mgr. de subst. ont donné 11,135 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,860 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 73,42	H 10,28%
Trouvé ,, 73,35	,, 10,42%	

*Synthèse de 3-n-butylphtalide à partir du phtalide<sup>2)</sup>.* Le phtalide a été traité par la vapeur de brome entraînée par un courant de gaz carbonique, à 130—140°, et l'α-bromophtalide obtenu a été hydrolysé par l'eau en aldéhyde-acide-o-benzoïque<sup>3)</sup>. 20 gr. de ce produit,

<sup>1)</sup> Préparé selon *Linstead, Millidge, Thomas, Walpole, Soc. 1937, 1151.*

<sup>2)</sup> *Tasman, R. 46, 653 (1927).*

<sup>3)</sup> *Racine, A. 239, 79, 81 (1887).*

traités par le bromure de n-butyl-magnésium<sup>1)</sup>, ont donné 17 gr. de n-butylphthalide.

p. d'éb. = 141°/2,4 mm.;  $d_4^{20} = 1,0672$ ;  $n_C^{20} = 1,52155$ ;  $n_D^{20} = 1,52602$ ;  
 $n_F^{20} = 1,53686$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 153,1$ ;  $\delta = 143,3$ ;  $RM_D = 54,68$  (Calculée = 53,65)

*Synthèse de n-butylidène-phthalides*<sup>2)</sup>. Le mode opératoire banal a été suivi au départ d'anhydride phthalique, d'anhydride-n-valérianique et de n-valérianate de sodium sec, avec un rendement de 77 % (théorique sur l'anhydride valérianique). Le butylidène-phthalide obtenu était une huile jaunâtre, d'odeur forte.

p. d'éb. = 141°/2,4 mm.;  $d_4^{20} = 1,1028$ ;  $n_C^{20} = 1,56987$ ;  $n_D^{20} = 1,57803$ ;  
 $n_F^{20} = 1,59780$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 279,3$ ;  $\delta = 253,3$ ;  $RM_D = 56,62$  (Calculée = 53,00;  $EM_D = +3,62$ )

3,360 mgr. de subst. ont donné 9,440 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,955 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	76,56	H	6,43%
Trouvé „	„	76,62	„	6,51%

*Hydrogénation en n-butyl-phthalide*<sup>3)</sup>. 15 gr. de n-butylidène-phthalides; 50 cm<sup>3</sup> d'alcool 95 %; 10 gr. de Ni *Raney* à 70° ont absorbé en 42 min. 1995 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> dont 50 % en 14 min.; 75 % en 19 min.; 90 % en 24 min. Le produit avait pour caractères:

p. d'éb. = 144°/2,5 mm.;  $d_4^{20} = 1,0667$ ;  $n_C^{20} = 1,51930$ ;  $n_D^{20} = 1,52382$ ;  
 $n_F^{20} = 1,53479$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 154,9$ ;  $\delta = 145,2$ ;  $RM_D = 54,51$   
 (Calculée = 53,65;  $EM_D = +0,86$ )

4,100 mgr. de subst. ont donné 11,370 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,865 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	75,74	H	7,42%
Trouvé „	„	75,63	„	7,82%

*Hydrogénation en n-butyl-hexahydro-phthalides*. 15 gr. de n-butylidène-phthalides, 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 5 gr. de catalyseur Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* ont absorbé à 70° en 315 min. 8060 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°; 728 mm.) dont 50 % en 30 min.; 75 % en 95 min.; 90 % en 170 min. (théorique: 7975 cm<sup>3</sup>), donnant un liquide incolore, visqueux, d'odeur grasse, un peu menthée.

p. d'éb. = 129°/1,3 mm.;  $d_4^{20} = 0,9951$ ;  $n_C^{20} = 1,46958$ ;  $n_D^{20} = 1,47192$ ;  
 $n_F^{20} = 1,47758$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 80$ ;  $\delta = 80,4$ ;  $RM_D = 55,19$  (Calculée = 54,87)

4,415 mgr. de subst. ont donné 11,915 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,070 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C	73,42	H	10,28%
Trouvé „	„	73,60	„	10,31%

<sup>1)</sup> Cfr. *Simonis, Marben, Mermod*, B. **38**, 3981 (1905); *Mermod*, Diss. Berlin 1906, 22; *Teppema*, R. **42**, 50 (1923), Diss. Leyde 1923, 44.

<sup>2)</sup> Cfr. *Berlingozzi, Lupo*, G. **57**, 259 (1927); *Kariyone, Kanno, Sugino*, J. Pharm. Soc. Japan, **56**, 113 (1936); *Kariyone, Kotani*, ibid. **57**, 183 (1937); *Noguchi, Kawanami*, ibid. **57**, 191 (1937).

<sup>3)</sup> Cette même opération a été réalisée au moyen de l'amalgame de sodium à 3% en milieu alcoolique ou aqueux, au reflux, sans l'hydrogénation nucléaire atteinte par *Berlingozzi, Lupo*, G. **57**, 255 (1927). Cfr. *Berlingozzi, Leone*, G. **57**, 245 (1927).

*Acide o-[ $\alpha$ -oxyamy]-hexahydro-benzoïque.* 2,8 gr. de n-butyl-hexahydro-phtalides, provenant du traitement d'essence de livèche, ont été traités par 20 cm<sup>3</sup> de lessive de potasse à 50% et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool durant 15 minutes au bain-marie. Après dilution à 75 cm<sup>3</sup> avec de l'eau et passage à travers un filtre humide, la solution a été acidifiée entre 0° et 2° par l'acide sulfurique, au virage du rouge congo.

L'acide libéré a aussitôt été extrait par l'éther. Après évaporation de ce dissolvant dans un courant d'air, il a été obtenu 2,9 gr. d'huile, en partie cristallisée après délayage dans le pentane. Les cristaux essorés (2,25 gr.) ont été recristallisés dans le mélange de 2 p. de pentane et 1 p. d'acétate d'éthyle et essorés à -10°. Il a été obtenu 1,60 gr. de cristaux prismatiques durs, p. de f. 97—97,5°.

3,690 mgr. de subst. ont donné 9,135 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,435 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C	67,23	H	10,355%
	Trouvé „	67,52	„	10,41 %

La même opération, conduite à partir de n-butyl-hexahydro-phtalides synthétiques, a donné un produit de même p. de f. et les essais de mélange n'ont pas témoigné de dépression.

*o-[ $\alpha$ -Oxyamy]-hexahydro-benzoate de benzyl-thiuronium<sup>1)</sup>.* 0,5 gr. de n-butyl-hexahydro-phtalides ont été saponifiés par 3 cm<sup>3</sup> de solution n. de potasse en présence de 3 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique, en chauffant 1 heure au bain-marie. Après refroidissement à 0°, l'excès d'alcali a été neutralisé presque entièrement par la solution décimale d'acide chlorhydrique et il a été dès après ajouté 0,65 gr. de chlorure de benzyl-iso-thiourée p. de f. 175,5—176°<sup>2)</sup>, dissous dans 8 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. Après 1 h. d'agitation puis addition de 15 cm<sup>3</sup> d'eau, il a pu être isolé 1 gr. de feuillet blanc nacré, légers. Le produit a été recristallisé dans l'acétone, puis dans l'alcool 95%, p. de f. 131,5—132°.

3,600 mgr. de subst. ont donné 0,245 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (29°, 732 mm.)

6,235 mgr. de subst. ont donné 3,900 mgr. BaSO<sub>4</sub>

C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> S	Calculé N	7,37	S	8,42%
	Trouvé „	7,40	„	8,59%

Le même produit a été obtenu des n-butyl-hexahydro-phtalides synthétiques.

*Essai de séparation des différentes lactones<sup>3)</sup>.* 29 gr., représentant le mélange de la moitié de chacune des fractions 1 à 10 de l'essence de livèche, ont été traités par 60 gr. de lessive de potasse à 20%, durant 15 min. à 35—45°, en agitant de temps à autre. La solution refroidie a été lavée rapidement avec 25 cm<sup>3</sup> d'éther, éliminant 2,1 gr. de substances non lactoniques, puis extraite par ce dissolvant dans un percolateur de *Thielepape*, un courant d'anhydride carbonique étant entretenu dans la phase aqueuse. Il a été obtenu ainsi 5,2 gr. de fractions de tête, n<sub>D</sub> inf. à 1,535;  $\alpha_D = -3,38^\circ$ .

<sup>1)</sup> Cfr. *Chambers, Scherer, J. Ind. Eng. Chem.* **16**, 1272 (1924); *Rugeley, Johnson, Am. Soc.* **47**, 3000 (1925); *Haan, Keenan, J. Phys. Chem.* **31**, 1082 (1927); *Anderson, J. Biol. Chem.* **74**, 548 (1927); *Haan, Am. Soc.* **57**, 2166 (1935); *Donleavy, Am. Soc.* **58**, 1004 (1936); *Veibel, Lillehund, Bl. [5]* **5**, 1153 (1938); *Chambers, Watt, J. Org. Chem.* **6**, 376 (1941).

<sup>2)</sup> Le produit est dimorphe, l'autre forme a p. de f. 150—151°. Cfr. *Werner, Soc.* **57**, 285 (1890); *Lecher, Heuck, A.* **438**, 169 (1924); *Lecher, A.* **445**, 35 (1925).

<sup>3)</sup> Cfr. *Ciamician, Silber, B.* **30**, 496 (1897).

Les acides ont été libérés des eaux-mères par acidification avec l'acide sulfurique, au congo, extraits par l'éther, et lactonisés en partie par chauffage à 35—40° durant 20 min. sous 30 mm. Par traitement de la solution éthérée contre une solution de carbonate de sodium à 10 %, les acides non lactonisés ont été séparés, et ensuite soumis à un nouveau traitement. En quatre étapes, il a été obtenu 16 gr. de fractions moyennes,  $n_D^{20} = 1,542$  à  $1,572$ ;  $\alpha_D = -0,51^\circ$ . Les acides demeurant ont été lactonisés par reflux avec du chlorure d'acétyle, suivi de distillation. Il a été obtenu 1,3 gr. de fraction de queue,  $n_D^{20} = 1,534$ ;  $\alpha_D = -0,10^\circ$ .

*Isolement de n-butyl-phthalide à partir des fractions de tête.* Les 5,2 gr. de la première fraction ont été estérifiés par 20 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu additionné de 1 gr. d'acide sulfurique concentré. Le mélange d'esters obtenu a été traité par l'acétate de semicarbazide en milieu hydroalcoolique et la fraction non combinée, entraînée par la vapeur d'eau, a été saponifiée par chauffage avec 30 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique 2-n. de potasse. Après addition d'eau, évaporation de la majeure partie de l'alcool, acidification au congo, extraction à l'éther, le mélange d'acides et de lactones a été traité par 10 gr. de lessive de potasse à 25 % au bain-marie durant 5 minutes. Le produit a été additionné de 50 cm<sup>3</sup> d'eau puis, peu à peu, entre 0 et 5°, de 500 cm<sup>3</sup> de solution à 1 % de permanganate de potassium<sup>1</sup>). Après 2 h., l'excès d'oxydant a été détruit à l'hydrogénosulfite de sodium, et le filtrat isolé des oxydes de manganèse, acidifié au congo par l'acide sulfurique, extrait à l'éther, lactonisé par distillation, a permis d'obtenir 2,4 gr. de n-butyl-phthalide.

p. d'éb. = 138—142°/2,5 mm.

4,180 mgr. de subst. ont donné 11,585 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,830 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 75,74 H 7,42%

Trouvé „ 75,59 „ 7,58%

1 gr. traité de la même manière que le n-butyl-hexahydro-phthalide (voyez ci-dessus) a donné 0,85 gr. d'acide o-[ $\alpha$ -oxyamyl]-benzoïque (acide valérophénone-o-carboxylique), p. de f. 73°, après purifications par dissolution dans l'éther et précipitation par le pentane, identique à l'acide obtenu de la même manière à partir du n-butyl-phthalide synthétique.

1 gr. a été dissous dans 3 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique de 1,51 et additionné, en refroidissant entre 0° et 5°, de 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Après 2 h. de contact, le mélange a été versé sur de la glace et le produit a été extrait à l'éther. Après recristallisations dans l'alcool, il a été obtenu 0,45 gr. de produit p. de f. 54—55°<sup>2</sup>).

*Isolement de n-butylidène-phthalides des fractions moyennes.* Les 16 gr. des fractions moyennes ont été transformés en esters méthy-

<sup>1</sup>) Cfr. oxydation de tétrahydro-phthalides en phthalides: *Berlingozzi, Mazza, G. 56, 88 (1926).*

<sup>2</sup>) Cfr. *Noguchi, Kawanami, J. Pharm. Soc. Jap. 57, 194 (1937).*

liques au moyen du mélange de 30 cm<sup>3</sup> de méthanol absolu et de 1,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Le mélange des esters a été traité par 12 gr. de borate triéthylrique à 120—130° et le produit de la réaction a été distillé jusqu'à 156°/2,5 mm. Le distillat a été traité par la solution de permanganate de potassium (250 cm<sup>3</sup>) et la fraction neutre résultante a été saponifiée par 1 h. de reflux, au contact de 60 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique 2-n. de potasse. Les n-butylidène-phthalides obtenus après lactonisation avaient pour caractères:

p. d'éb. = 134°/1,5 mm.;  $d_4^{20} = 1,0966$ ;  $n_D^{20} = 1,56778$ ;  $n_D^{20} = 1,57593$ ;

$n_F^{20} = 1,59571$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 279,3$ ;  $\delta = 254,7$

3,765 mgr. de subst. ont donné 10,595 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,190 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>    Calculé C 76,56    H 6,43%

              Trouvé    ,, 76,75        ,, 6,51%

*n-Butyl-phthalazone.* L'acide, résultant du traitement de 1 gr. de lactone par 2 cm<sup>3</sup> de potasse à 25%, à 40°, et libéré au congo par l'addition d'acide sulfurique, a été traité par 1,5 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine en présence de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool, durant 3 h. à reflux. Il a été obtenu 0,62 gr. de n-butyl-phthalazone p. de f. 156° après purification par dissolution dans l'ester acétique et précipitation par le pentane. Ce point de fusion a été constaté aussi par *Noguchi* et *Kawanami* (loc. cit.).

*Anhydride sédanonique.* Des fractions de queue (1,3 gr.), il a été obtenu, après saponification au moyen de la lessive de potasse à 25% (voy. ci-dessus) et traitement des acides par l'hydrate d'hydrazine (2 cm<sup>3</sup>) au bain-marie, un mélange de produits donnant, après cristallisation dans l'alcool, 0,27 gr. de cristaux p. de f. 136°, ne présentant pas de dépression du p. de f. de ses mélanges avec la n-butyl-Δ<sub>2</sub>-tétrahydro-phthalazone préparée de l'anhydride sédanonique obtenu d'essence de céleri. Toutefois, les analyses élémentaires ont été peu satisfaisantes:

3,635; 3,350 mgr. de subst. ont donné 9,250; 8,525 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,635; 2,455 mgr. H<sub>2</sub>O  
3,970; 4,325 mgr. de subst. ont donné 0,4704; 0,5165 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> corr. (25°, 735 mm.; 26°, 732,5 mm.)

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>    Calculé C 69,85        H 8,80        N 13,59%

              Trouvé    ,, 69,40; 69,40    ,, 8,11; 8,20    ,, 13,12; 13,14%

*Ozonolyse des lactones des fractions 4 à 9 de la distillation de l'essence.* 2,096 gr. du mélange ont été dissous dans 30 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone et ozonés à 0° par un courant d'oxygène ozoné à 9,3%, à raison de 26 mgr./min., pendant 120 min. Ni l'aldéhyde formique (réaction de *Schiff*), ni l'acétone (réaction de *Legal*) n'ont été décelés dans les lavages des gaz expulsés. L'évaporation du dissolvant à 20—25° a abandonné une masse blanche pulvérulente.

90 cm<sup>3</sup> de solution n. de soude et 15 cm<sup>3</sup> de perhydrol à 30% ont été ajoutés au résidu. Le mélange a été porté 60 min. au bain-marie bouillant et les produits neutres (environ 0,1 gr.) ont été éliminés par un courant de vapeur d'eau.

L'entraînement a été poursuivi après acidification par l'acide sulfurique au congo. Le distillat acide a été neutralisé par 18 cm<sup>3</sup> de solution 0,5-n. de potasse. La moitié, consacrée à la préparation d'esters de phénylphénacyle, a donné 0,65 gr. de n-butyrate de phénylphénacyle p. de f. 83° (essai de mélange). L'autre moitié a été examinée par la méthode de *Duclaux*, parallèlement à une solution de même titre acidimétrique en acide n-butyrique. Cet acide était le seul présent.

La solution d'acides non volatils a été extraite à l'éther dans un percolateur de *Thielepape*. De l'extrait il a pu être isolé sur verre fritté 0,1132 gr. de cristaux incolores, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, qui ont été recristallisés dans l'acétone et ensuite dans l'éther acétique. Cet acide a sublimé entre 107 et 114° en donnant une poudre d'aspect peu caractéristique, p. de f. (tube fermé) = 142 à 146° au chauffage lent, 157 à 158° au chauffage rapide<sup>1)</sup>, I. A. = 870<sup>2)</sup>. Le filtre et le filtrat ont été extraits à l'éther, et la masse cireuse obtenue a été traitée par l'acétate d'hydroxylamine, donnant 0,012 gr. de cristaux jaune orangé, p. de f. 165—180°.

La recherche d'acide mésoxalique dans les écarts de cristallisation de l'acide p. de f. 157—158° a été négative (absence de réduction de la solution neutre de permanganate de potassium, absence de réaction avec l'hydrochlorure de phénylhydrazine).

Les eaux-mères extraites à l'éther contenaient de l'acide oxalique (précipitation d'oxalate de calcium identifié par titration permanganique).

*Essai des réactions phtaliques.* Les essais rapides habituellement utilisés pour la recherche des esters phtaliques dans les essences (par la formation de phtaléine de la résorcine<sup>3)</sup>, de la phtaléine du thymol<sup>4)</sup>) ont été appliqués à l'essence de livèche entière, à la fraction lactonique, aux butylidène-phtalides, au butyl-phtalide, à des fractions d'essences de céleri, avec des résultats entièrement négatifs.

« *Cires* » constituant la fraction du résinoïde non volatile dans la vapeur d'eau. De 260 gr. de cires dissoutes dans l'éther et extraites avec une lessive à 10 % de potasse, il a été obtenu 8,6 gr. de produit cireux à forte odeur de livèche qui ont été repris par 10 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu glacé. Il a été isolé 1,8 gr. de cristaux incolores, en poudre fine, qui ont été traités par sublimation sous 1,5 mm. (bain d'huile à 100—150°). Les différentes fractions avaient p. de f. 60—61° et, réunies et recristallisées dans 5 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95 %, 62—62,5°.

4,070 mgr. de subst. ont donné 11,180 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,460 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 74,93	H 12,59%
Trouvé „	74,92	„ 12,26%

La titration au moyen d'une solution méthanolique 0,5-n. de baryte<sup>5)</sup> contre la phtaléine du thymol a donné P.M. = 253,3 (calculé = 256,3). Ces caractères et l'essai de mélange ont témoigné qu'il s'agissait d'acide palmitique.

La fraction soluble dans l'alcool, séparée de l'acide palmitique, a été lactonisée par distillation, lavée en présence d'éther avec une solution à 8 % d'hydrogénocarbonate de sodium et redistillée.

p. d'éb. = 146—153°/2,7 mm.; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0199 à 0,9981; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4871 à 1,4801

Son odeur rappelait celle des butyl-hexahydro-phtalides.

La fraction des cires insoluble dans la lessive de potasse n'était que partiellement soluble dans l'alcool absolu froid. La partie insoluble (55 gr.) a été saponifiée par reflux (1 h.) avec 250 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique n. de potasse. Les produits salifiés ont été libérés après élimination de l'alcool des lessives de saponification, par acidi-

<sup>1)</sup> Tube mis à 130°, At = 10°/min. (*Bak*, A. 537, 286 (1939) trouve 156—158° avec l'acide tartronique).

<sup>2)</sup> Equivalent d'acide = 64,3; *Bak* trouve 60,1 à 60,6.

<sup>3)</sup> Bl. [5] 5, 102 (1938).

<sup>4)</sup> Cfr. *Willstätter, Waldschmidt-Leitz*, B. 56, 488 (1923).

<sup>5)</sup> *Escher*, Helv. 12, 103 (1929).

fication au congo au moyen d'acide sulfurique et ensuite traités par la solution à 10 % de carbonate de sodium. Il a été isolé 1,3 gr. de produits neutres à l'égard de ce réactif qui ont été distillés en deux fractions. La seconde, p. d'éb. = (sublimation ?) 160—185°/2,2 mm., s'est solidifiée. Elle a été purifiée par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'alcool absolu, ensuite par sublimation sous 0,07 mm. Son p. de f. 189—190° n'était pas déprimé dans les mélanges avec le bergaptène isolé d'essence de bergamote.

3,880 mgr. de subst. ont donné 9,500 mgr. CO<sub>2</sub> et 1,340 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>    Calculé C 66,67    H 3,70%  
 Trouvé    „ 66,78    „ 3,86%

*Essence de livèche par distillation directe des racines.* L'examen parallèle de trois essences pures provenant de la distillation directe des racines de livèche d'origines différentes a permis de déceler un mélange de dérivés du phtalide, proportionnellement plus pauvre en dérivés butyridéniques, sans doute en raison des actions destructrices subies en cours de distillation. L'eugénol, identifié par la préparation de son benzoate, l'emportait sur le carvacrol. La proportion et la séparation des dérivés du phtalide ont été atteintes par un traitement de 5 min. à 40° à l'aide d'un poids de solution à 25 % de potasse double de celui de l'essence. Ces valeurs ont été confirmées approximativement par les essais de distillation fractionnée.

Essences n°	1	2	3
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,0394	1,0420	1,0762
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,5418	1,5476	1,5537
I. Saponification . . . . .	180,9	236	239
Dérivés du phtalide (%) .	57	73	76

RÉSUMÉ.

L'essence de racine de livèche contient une forte proportion (environ 70 %) de dérivés du phtalide parmi lesquels ont été décelés des n-butyridène-phtalides, le n-butyl-phtalide, l'anhydride sédanonique. La présence de n-butyl-dihydro-phtalides ou de n-butyl-tétrahydro-phtalides est vraisemblable.

Ces produits sont accompagnés d'acide n-butyrique, de carvacrol, de coumarine, de sesquiterpènes, et éventuellement d'eugénol.

La fraction non volatile du résinoïde benzénique de livèche renferme de l'acide palmitique libre, des acides correspondant à des hydro-phtalides, du bergaptène.

La présence de dérivés du phtalide apparente étroitement l'essence de livèche à celles d'autres ombellifères-apioïdes (céleri; *Cnidium officinale* Makino; *Ligusticum acutilobum* Sieb. et Zucc.).

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