

wärmt und alsdann vom Kupferoxyd abfiltriert. Die tiefdunkle Lösung wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und das zurückbleibende Öl bei 99—101°/0,7 mm destilliert. Von dem durch Zersetzung gebildeten Schwefel, der hierbei mitdestillierte, wurde abfiltriert und das resultierende hellgelbe Öl nochmals bei 59—60°/0,001 mm destilliert. Rein-ausbeute 1,6 g.

4,369 mg Subst. gaben 7,824 mg CO₂ und 1,960 mg H₂O

4,382 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N₂ (23°, 744 mm)

C₇H₉O₂NS Ber. C 49,10 H 5,30 N 8,18%

Gef. „, 48,87 „, 5,02 „, 8,42%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der Anstalt für Organische Chemie.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

7. Etudes sur les matières végétales volatiles LVI¹⁾.

Sur de nouvelles cétones, les tagéténones, isolées de l'huile essentielle de *Lippia asperifolia* Rich.

par Y.-R. Naves.

(15 IX 47)²⁾

Lippia asperifolia Rich. (= *Verbena capensis* Thunb.; *Zapania lantanoides* Lam.; *Lantana lavandulacea* Willd.) est une verbénacée très répandue dans les clairières de la forêt et dans les savanes du territoire du Tanganyika (Est-africain). *Alfons M. Burger* nous a adressé deux échantillons d'environ 10 grammes d'huile essentielle obtenue avec un rendement de 0,4%, à Oldéani, à partir des sommités fleuries fraîches de la variété à fleurs blanches.

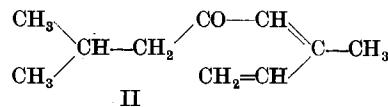
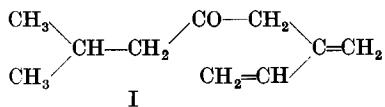
Nous avons décelé dans l'huile essentielle la présence d'une petite proportion d'ocimène, accompagnant environ 80% d'un mélange de cétones aliphatiques triéniques, C₁₀H₁₄O.

Traité par l'acide sulfurique à 70%, à l'ébullition, ce mélange a livré de l'acétone. Hydrogéné au contact de Pt(O₂) *Adams*, en présence d'acétate d'éthyle, il a donné de la diméthyl-2,6-octanone-4 sensiblement pure. Cette cétone a été identifiée par la comparaison de ses caractères avec ceux de la tétrahydrotagétone, obtenue à partir de l'huile essentielle de *Tagetes glandulifera* Schrank. (= *Tagetes minuta* L.), et par la préparation de la semicarbazone et de la phényl-4-semicarbazone.

¹⁾ LV^{me} communication: *Helv.* **30**, 2241 (1947).

²⁾ Date du dépôt du pli cacheté, ouvert par la Rédaction à la demande du déposant, la Maison *L. Givaudan & Cie., S. A.*, le 22 XI 47.

La tagétone obtenue dans l'essence de *Tagetes glandulifera* semble être un mélange des cétones ci-après et d'énols¹⁾:



mélange dans lequel dominerait la forme II, ainsi qu'il appert de l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet²⁾ et de la production de dihydro-tagétol par l'action du sodium en présence d'alcool^{3).}

La fraction cétonique de l'essence de *Lippia asperifolia* paraît être un mélange de déshydro-tagétones, d'où le nom de tagéténones que nous proposons. Ces cétones doivent donc être reliées à l'ocimène et au myrcène, qui possèdent généralement la formule β (isopropylidénique)⁴⁾; il s'agirait de myrcénone et d'ociménones, ces dernières pouvant présenter l'isomérie cis-trans. La valeur de l'exaltation de la réfraction montre que la ou les cétones parfaitement conjuguées (ociménones-4 ou diméthyl-2,6-octatriène-2,5,7-one-4) éventuellement présentes seraient accompagnées d'une proportion notable de myrcénone ou d'isomères à structure α (isopropénylique).

Il n'est pas nécessaire de faire appel à des scissions de cétones du type menthonique dans le but d'expliquer la présence de déshydrotagétones, de tagétones et de dihydrotagétones dans les huiles essentielles, surtout lorsque celles-ci renferment de l'ocimène ou du myrcène. Il est plus indiqué d'admettre que ces constituants sont issus d'oxydations en α de liaisons éthénoïdiques⁵⁾ et de réductions partielles.

L'étude des tagéténones sera approfondie dès que nous sera parvenue l'huile essentielle que nous avons demandé à *Alfons Burger* de préparer. Les études de l'absorption dans l'ultra-violet, des effets *Raman* et des réactions d'hydrogénéation partielle sont nos premiers objectifs.

Partie expérimentale

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

Les p. de f. sont corrigés.

Huile essentielle de Lippia asperifolia. Cette huile essentielle est un liquide jaune pâle, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de *Tagetes glandulifera*. Exposée à l'air, elle se résinifie très rapidement. Les échantillons provenant de deux essais de distillation ont été analysés:

$d_4^{20} = 0,9201—0,9236$; $r_D^{20} = 1,5073—1,5081$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 174,8—171,6$;
 $\alpha_D^{20} = -5,90^\circ—6,30^\circ$; indice d'acides = 0,28—0,42; indice d'esters = 5,2—5,6; indice de carbonyle = 295—287⁶⁾.

¹⁾ Voy. *Simonsen; Owen*, The terpenes, 2^{me} éd., I, 104, Cambridge, 1947.

²⁾ *Jones; Lahey*, Un. Queensland Papers, Dpt. Chem. I, n° 22 (1942).

³⁾ *Jones*, Proc. Roy. Soc. Queensland 45, 45 (1934).

⁴⁾ *Dupont; Desreux*, Bl. [5] 5, 377 (1938); *Delaby; Dupin*, ibid. 934.

⁵⁾ *Naves*, Schweiz. Ind. Techn. Chem. Zeit. 25, 203 (1942).

⁶⁾ Technique de *Vandoni-Desseigne*, 3 h. d'éb.: Bl. [5] 2, 1685 (1935).

Identification d'ocimène. L'ocimène (environ 5%) a été identifié dans les têtes de distillation. 16 gr. d'huile essentielle ont donné 0,7 gr. de fraction riche en ocimène:

p. d'éb. = 72—74°/20 mm.; $d_4^{20} = 0,7996$; $n_C^{20} = 1,47960$; $n_D^{20} = 1,48404$; $n_F^{20} = 1,49480$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 152,0$.

0,5 gr. ont été chauffés 3 heures, en atmosphère d'azote, dans une ampoule scellée, au bain de para-cymène bouillant. Le produit a été distillé (0,32 gr.):

p. d'éb. = 88—90°/20 mm.; $d_4^{20} = 0,8109$; $n_C^{20} = 1,53504$; $n_D^{20} = 1,54450$; $n_F^{20} = 1,56744$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 324,0$.

0,2 gr. d'allo-ocimène ainsi préparé ont été chauffés avec 0,15 gr. d'anhydride malique durant 2 heures, au bain-marie. Le produit, purifié par sublimation sous pression réduite, a été recristallisé dans le pentane. Son p. de f. = 83—84° est demeuré le même après mélange avec le produit obtenu d'allo-ocimène provenant de la pyrolyse du pinène¹⁾.

Cétone C₁₀H₁₄O. Leur mélange se présentait sous la forme d'un liquide mobile, très réfringent, à odeur forte et caractéristique.

p. d'éb. = 63—64°/2,1 mm.; $d_4^{20} = 0,9033$; $n_C^{20} = 1,49500$; $n_D^{20} = 1,50028$; $n_F^{20} = 1,51310$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 181,0$; $\delta = 200,4$; $RM_D = 48,90$ (calculée = 46,99, d'où $EM_D = 1,91$ et $ES_D = 1,27$); $\alpha_D = \text{nul}$.

$C_{10}H_{14}$ Calculé C 79,97 H 9,40%
(150,232) Trouvé „ 80,08 „ 9,34%

Diméthyl-2,6-octanone-4. 6,6 gr. du mélange des cétones et 50 cm³ d'acétate d'éthyle ont été agités à 60°, en atmosphère d'hydrogène, en présence de Pt(O₂) Adams. Il a été absorbé en 180 minutes 3325 cm³ H₂ (20°; 730 mm.) dont 50% en 23 min.; 75% en 60 min.; 90% en 95 min. Le produit obtenu a été agité durant 10 minutes, à 55—60°, au contact de réactif chromique de Beckmann, ensuite rectifié dans la vapeur d'eau et enfin fractionné dans un appareil de Widmer. Il était sensiblement homogène et son odeur rappelait celle de la méthyl-2-heptanone-6:

p. d'éb. = 45—46°/1,8 mm.; 187—188°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8155$; $n_C^{20} = 1,41733$; $n_D^{20} = 1,41952$; $n_F^{20} = 1,42482$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 74,9$; $\delta = 91,8$; $RM_D = 48,41$ (calculée = 48,40).

$C_{10}H_{20}O$ Calculé C 76,86 H 12,90%
(156,260) Trouvé „ 76,84 „ 13,00%

7,0 gr. de tagétone isolée de l'essence de *Tagetes glandulifera* ont été hydrogénés et traités de la même manière. Les caractères du produit obtenu étaient identiques à ceux du produit d'hydrogénéation des tagéténones²⁾. Des deux il a été obtenu la même semicarbazone, p. de f. = 92—92,5° (essai de mélange) et la même phényl-4-semicarbazone p. de f. = 95,5—96°. La semicarbazone, recristallisée dans le pentane, se présente sous la forme d'une poudre cristalline dense:

$C_{11}H_{23}ON_3$ Calculé C 61,93 H 10,87 N 19,70%
(213,318) Trouvé „ 62,10 „ 10,92 „ 19,78%

La phényl-4-semicarbazone cristallise de l'alcool méthylique sous la forme de longues aiguilles flexibles:

$C_{17}H_{23}ON_3$ Calculé C 70,55 H 9,40 N 14,52%
(289,410) Trouvé „ 70,44 „ 9,68 „ 14,42%

Scission des cétones éthéniques. 2 gr. du mélange des tagéténones ont été portés à l'ébullition durant 2 heures, en présence de 30 cm³ d'acide sulfurique à 70%. Les produits volatils ont donné abondamment la dinitro-2,4-phényl-hydrazone de l'acétone, p. de f. = 126—126,5° (essai de mélange); l'acétone a en outre été caractérisée par la réaction de l'aldéhyde ortho-nitro-benzoïque et la formation d'indigo.

¹⁾ Goldblatt, Palkin, Am. Soc. **63**, 3520 (1941); Hopfield, Hall, Goldblatt, Am. Soc. **66**, 115 (1944). ²⁾ Jones, Soc. **1926**, 2769.

RÉSUMÉ

L'huile essentielle de *Lippia asperifolia* Rich. (Verbénacée), produite au Tanganyika, renferme de l'ocimène et 80 % environ d'un mélange de cétones qu'il convient de considérer comme des déhydrotagétones (ociménones; myrcénones) auxquelles nous donnons le nom de tagéténones.

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

8. Beiträge zu dem Problem der Ähnlichkeit in der Chemie I

von H. Erlenmeyer, D. Waldi und E. Sorkin.

(26. XI. 47.)

Mit dem Problem der Ähnlichkeit in der Chemie ist in den letzten Jahren ein biologisches Problem verknüpft worden, das zum ersten Male bei der Diskussion über die Zusammenhänge zwischen der Wachstumshemmenden Wirkung des p-Aminobenzolsulfonamids und der antagonistischen Wirkung der p-Aminobenzoësäure deutlich wurde.

P. Fildes¹⁾ und D. D. Woods²⁾ und andere wiesen auf die Strukturähnlichkeit³⁾ dieser beiden Verbindungen hin. In der Folge wurde in einer grösseren Zahl von Beispielen zu bekannten Wuchsstoffen „ähnliche“ Verbindungen hergestellt und auf ihre antagonistischen Wirkungen zum Wuchsstoff geprüft, wobei sich häufig⁴⁾ eine solche „Vitamin-Antivitaminbeziehung“ ermittelten liess. Aus dem vorliegenden Material lässt sich mit Sicherheit entnehmen, dass der Ähnlichkeitsbeziehung zwischen Vitamin und Antivitamin eine Bedeutung zukommt.

Sehr wichtig ist es nun, etwas über den Charakter zu erfahren, der in diesem Zusammenhang der chemisch sehr unbestimmten Ähnlichkeitsbeziehung⁵⁾ zukommt. Diese Frage ist auf der andern Seite aufs engste mit den Vorstellungen über den Wirkungsmechanismus, mit dem solche Antagonisten die Vitamin-Wirkung zu beeinflussen vermögen⁶⁾, verknüpft.

¹⁾ P. Fildes, Lancet **238**, 955 (1940).

²⁾ D. D. Woods, Brit. J. Exp. Path. **21**, 74 (1940).

³⁾ In Form der N-Acetylmethylester sind die beiden Säuren isomorph. Vgl. R. Kuhn, Die Chemie **55**, 1 (1942).

⁴⁾ Eine Zusammenstellung siehe z. B. D. W. Woolley, Physiol. Rev. **27**, 308 (1947).

⁵⁾ Echte Beziehungen, d. h. dreidimensionale Isomorphie oder formale Isosterie, sind vorhanden, gelten aber sicher nicht für alle bisher geprüften Beispiele.

⁶⁾ Siehe die Diskussion „Modes of Drug Action“, Trans. Faraday Soc. **39**, 319 (1943).