

**ACTION CATALYTIQUE DE LA TERRE ACIDE JAPONAISE
SUR LE L-LINALOL.
(RECHERCHES SUR L'ESSENCE DE CAMPHRE VII)**

Par **Kashichi ONO** et **Zensuke TAKEDA**.

Reçu le 8 décembre 1926. Publié le 28 janvier 1927.

L'un de nous a indiqué dans le précédent mémoire⁽¹⁾ que les alcools terpéniques cycliques se transforment en hydrocarbures correspondants par déshydratation catalytique de la terre acide Japonaise. On sait déjà que le linalol se transforme sous l'action du chlorure de zinc ou du bisulfate de potassium en dipentène et terpinène⁽²⁾ ou l'anhydrogéraniol.⁽³⁾ Le but de notre étude est de rechercher, si les réactions entre le linalol et la terre acide Japonaise se passent d'une manière analogue.

Partie expérimentale. Le produit employé est le "linalol pur extra" qui montre les constantes physiques suivantes,

$$d_4^{15} = 0.8731; \quad n_D^{15} = 1.4647; \quad [\alpha]_D = -14.2'$$

Soumis d'abord à la distillation fractionnée, nous avons pris pour nos essais exclusivement la fraction 197–199° pour laquelle nous avons trouvé les propriétés suivantes,

$$d_4^{22.5} = 0.8604; \quad n_D^{22.5} = 1.4610; \quad [\alpha]_D = -15.26'; \quad R.M. = 49.158$$

500 gr. de l-linalol et 50 gr. de la terre acide Japonaise⁽⁴⁾ sont chauffés à 159° au bain d'huile en agitant vigoureusement comme il avait été décrit dans le précédent mémoire. Après avoir chauffé pendant 85 minutes la réaction devint violente et un produit huileux commença à distiller. Le liquide distillé et le résidu sont ensuite traités par la vapeur d'eau.

(I) 100 gr. ($d_4^{23} = 0.8602$; $n_D^{25} = 1.4694$) de produit ont été rectifiés sous 20–22 mm. qui donnent les fractions suivantes,

| | Fraction. | Rendement. | n_D^{25} |
|-------|-----------|------------|------------|
| (I) | 30–70° | 0.4 gr. | 1.4711 |
| (II) | 70–80° | 18.8 | 1.4715 |
| (III) | 80–85° | 15.8 | 1.4721 |
| (IV) | 85–90° | 4.5 | 1.4720 |
| (V) | 90–95° | 3.2 | 1.4691 |
| (VI) | 95–100° | 8.6 | 1.4649 |

(1) Ce journal, 1 (1926), 248.

(2) Bertram et Walbaum, *J. prakt. Chem.*, II, 45 (1892), 601.

(3) Semmler, *Ber.*, 24 (1891), 682.

(4) Pour nos essais la terre acide Japonaise a été desséchée à 100°.

(suite)

| | Fraction. | Rendement. | n_D^{25} |
|--------|----------------|------------|------------|
| (VII) | 100—105° | 21.2 gr. | 1.4629 |
| (VIII) | 105—110° | 7.1 | 1.4678 |
| (IX) | 110—115° | 4.7 | 1.4741 |
| (X) | 115—120° | 4.3 | 1.4781 |
| (XI) | 120—125° | 2.2 | 1.4787 |
| (XII) | 125—130° | 0.6 | 1.4788 |
| (XIII) | au-dessus 130° | 4.7 | 1.5011 |

Le mélange des fractions (I) à (IV) a été soumis cinq fois à la distillation fractionnée sous 21 mm. et nous pouvions en obtenir cinq fractions

| | | |
|---|--------|---------|
| A | 60—65° | 0.2 gr. |
| B | 65—68° | 5.4 |
| C | 68—70° | 6.1 |
| D | 70—72° | 6.0 |
| E | 72—74° | 2.6 |

Après redistillation de la fraction (B), $d_4^{22.5} = 0.8175$; $n_D^{25} = 1.4670$; $[\alpha]_D = +3.83^\circ$; R. M. = 46.201, en présence du sodium métallique, nous arrivions à séparer une fraction principale bouillante vers 67–68° sous 21 mm., pour laquelle nous avons trouvé les constantes physiques suivantes qui nous indiquent des données très voisines du myrcène. P. E. = 67–68° sous 21 mm. ou 169–171° sous 762 mm.; $d_4^{19} = 0.8097$; $n_D^{19} = 1.4674$; R. M. = 46.635; $[\alpha]_D = \pm 0$.

Analyse: 0.1165 gr. subst. donne 0.3743 gr. CO_2 et 0.1145 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.61; H = 10.99. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, C = 88.15; H = 11.85 %).

La fraction (C) bouillante vers 68–70° sous 21 mm., $d_4^{20.5} = 0.8296$; $n_D^{25} = 1.4729$; R. M. = 46.024 est probablement un mélange d'hydrocarbures terpéniques cycliques et oléfiniques.

La fraction (D) bouillante vers 70–72° sous 21 mm., $d_4^{22} = 0.8498$; $n_D^{25} = 1.4771$; R. M. = 45.755; $[\alpha]_D = +5.92^\circ$, est identique au limonène. A la rectification sous pression ordinaire sur du sodium métallique on obtient un d-limonène bouillant vers 175–176° sous 765 mm., $d_4^{21} = 0.8416$; $n_D^{25} = 1.4767$; R. M. = 45.646; $[\alpha]_D = +6.27^\circ$.

Analyse: 0.2008 gr. subst. donne 0.6476 gr. CO_2 et 0.2156 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.94; H = 12.00. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, C = 88.15; H = 11.85 %). Pour l'identification complète de notre limonène, nous l'avons transformé en tétrabromure fondant à 104–105°.

Nous avons constaté que la fraction (VII) contient encore une quantité notable de linalol bouillant vers 97–99° sous 21 mm., $d_4^{23} = 0.8617$; $n_D^{25} = 1.4650$; $[\alpha]_D = -10.50^\circ$

Le mélange des fractions (IX) à (XIII) est chauffé pendant quatre heures au bainmarie à 80° avec l'anhydride phtalique en présence du benzène déshydré et on a laissé reposer une nuit. Après avoir séparé l'excès d'anhydride phtalique par filtration, on a chassé le benzène dans le vide et on a extrait l'huile résiduelle avec l'éther. La solution étherée est traitée à plusieurs reprises par une solution de carbonate de soude pour éliminer l'éther phtalique acide du géraniol. On lave ensuite la solution étherée avec de l'eau, et après l'avoir séchée sur du sulfate de sodium anhydre, on a chassé l'éther.

En distillant le résidu sous 20 mm., on obtient les fractions suivantes :

| | | n_D^{18} |
|----------------|---------|------------|
| 103—108° | 0.1 gr. | 1.4790 |
| 108—110° | 2.9 | 1.4812 |
| 110—115° | 0.9 | 1.4827 |
| 115—120° | 1.1 | 1.4841 |
| au-dessus 120° | 6.4 | — |

La fraction bouillante vers 108—110° est identique au terpinéol $C_{10}H_{18}O$.

Analyse: 0.1302 gr. subst. donne 0.3694 gr. CO_2 et 0.1304 gr. H_2O . (Trouvé, C = 77.36; H = 11.19. Calculé pour $C_{10}H_{18}O$, C = 77.92; H = 11.78 %) $d_4^{18} = 0.9362$; $n_D^{18} = 1.4812$; R. M. = 46.873, calc. pour $C_{10}H_{18}O$. $F_1 = 47.238$; $[\alpha]_D^{18} = +14.03$.

En traitant cette fraction par l'isocyanate de phényle, on obtient la phényluréthane de α -terpinéol, fondant à 112—113° trouvé identique au produit déjà obtenu par Wallach et Kerkhoff.⁽¹⁾

La solution alcaline qui contient le géraniol, est acidulée par l'acide sulfurique dilué, et on l'extrait à l'éther. La solution étherée est traitée par la soude et le liquide, qui contient maintenant le sel sodique est évaporé sous pression réduite. On obtient une masse cristalline brune claire qu'on saponifie par la potasse alcoolique à 10 pour 100. Après évaporation de l'alcool on y ajoute de l'eau et extrait la solution deux fois à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On chasse l'éther et le résidu huileux qui possède l'odeur de géraniol, a donné, en distillant sous 20 mm., les fractions suivantes.

| | | n_D^{18} |
|----------------|---------|------------|
| à 122° | 0.2 gr. | 1.4773 |
| 122—125° | 1.0 | 1.4776 |
| 125—128° | 0.3 | 1.4778 |
| au-dessus 128° | 0.8 | — |

(1) *Liebig's Ann. Chem.*, 275 (1893), 104.

Nous avons constaté que la fraction bouillante vers 122–125° sous 20 mm. est identique au géraniol avec les propriétés suivantes, $d_4^{18} = 0.8822$; $n_D^{18} = 1.4776$; R.M. = 49.424, calc. pour $C_{10}H_{18}OF_2 = 48.971$; $[\alpha]_D = \pm 0$.

Analyse: 0.1419 gr. subst. donne 0.4062 gr. CO_2 et 0.1429 gr. H_2O . (Trouvé, C = 78.06; H = 11.25. Calculé pour $C_{10}H_{18}O$, C = 77.92; H = 11.78 %).

(II) 90 gr. du résidu jaunâtre visqueux de la distillation à la vapeur d'eau ($d_4^{22} = 0.9164$; $n_D^{25} = 1.5061$; l'indice l'acétyle = 72.35, c'est-à-dire 21.04 % de l'alcool $C_{16}H_{26}O$), sont distillés sous 18–20 mm. et ils ont donné les fractions suivantes,

| | | | |
|----------|---------|----------|---------|
| 105–115° | 0.2 gr. | 160–185° | 0.6 gr. |
| 115–125° | 0.9 | 185–200° | 20.7 |
| 125–140° | 0.9 | 200–210° | 13.2 |
| 140–160° | 1.2 | | |

Les deux fractions (185–200° et 200–210°) sont encore distillées sous 20 mm.

| | | | |
|----------|---------|----------|---------|
| 135–184° | 0.7 gr. | 193–196° | 4.8 gr. |
| 184–187° | 3.3 | 196–200° | 7.8 |
| 187–190° | 6.0 | 200–204° | 1.7 |
| 190–193° | 3.4 | 204–207° | 1.2 |

La fraction bouillante vers 187–190° sous 20 mm. est identique à l'alcool sesquiterpénique oléfinique $C_{16}H_{26}O$.

Analyse: 0.1329 gr. subst. donne 0.3929 gr. CO_2 et 0.1391 gr. H_2O . (Trouvé, C = 80.62; H = 11.70. Calculé pour $C_{16}H_{26}O$, C = 81.01; H = 11.78 %). $d_4^{21.5} = 0.90197$; $n_D^{22} = 1.4942$; R. M. = 71.743, calc. pour $C_{16}H_{26}OF_3 = 71.594$.

La fraction bouillante vers 196–200° sous 20 mm. semble identique à l'oxyde diterpénique déjà obtenu par Semmler et Jonas.⁽¹⁾

Analyse: 0.1301 gr. subst. donne 0.3989 gr. CO_2 et 0.1387 gr. H_2O . (Trouvé, C = 83.61; H = 11.92. Calculé pour $C_{20}H_{34}O$, C = 82.63; H = 11.81 %). $d_4^{21.5} = 0.9186$; $n_D^{22} = 1.4946$; R. M. = 92.083, calc. pour $C_{20}H_{34}OF_2 = 90.851$; $[\alpha]_D = \pm 0$.

Il résulte de l'étude entreprise que l'action de la terre acide Japonaise sur l-linalol est démontrée par une réaction des déshydratations, par une transposition intramoléculaire, par la formation d'un noyau et par une polymérisation.

Laboratoires de Saiséi-shono Kwaisha à Kobe.

(1) Ber., 52 (1914), 2079.