

Une suspension de 1 gr. d'hexaphénol dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau est chauffée 7 heures au bain-marie dans un courant d'hydrogène en présence de 50 gr. d'amalgame de sodium à 2,5%. Après acidification, on épuise à l'éther. La solution étherée est évaporée à sec et son résidu est repris par un peu d'eau chaude. Il se dépose d'abord une petite quantité de tablettes carrées fondant à 185° (déc.) et donnant une réaction d'un bleu intense en présence de chlorure ferrique; leurs eaux-mères fournissent, après refroidissement et après concentration, des aiguilles incolores (100 mgr.) fondant, une fois desséchées au bain-marie, à 215°. Leur mélange avec un échantillon de phloroglucine fond à la même température.

Genève, Laboratoire de Chimie organique et inorganique de l'Université.

#### 164. La constitution des deux tert. butyl-p-cymènes

par Henri Barbier.

(2. XI. 36.)

La relation qui existe entre l'odeur des muscs nitro-butylés et leur constitution est encore mal établie et il existe de nombreux produits nitro-butylés dont l'odeur est nulle ou n'a pas la note caractéristique du musc sans qu'on puisse préciser ce qui différencie leur constitution de celle des produits nitro-butylés odorants.

Dans une précédente publication j'ai décrit la préparation de tert. butyl-cymènes et de leurs dérivés nitrés<sup>1)</sup> et, dans une publication subséquente, j'ai ajouté à ces produits quelques isomères nouveaux<sup>2)</sup>. Parmi tous ces produits nitrés, un seul est odorant et a pu être susceptible d'applications en parfumerie<sup>3)</sup>. Et le cas de ce produit est particulièrement troublant parce que, jusqu'à présent, ce sont les hydrocarbures disubstitués en méta qui ont fourni des muscs artificiels nitrés, tandis que dans le cas des butyl-cymènes, c'est à partir du p-cymène que le seul produit odorant de cette série a été obtenu. C'est pourquoi il m'a paru intéressant d'en établir la constitution exacte.

J'ai indiqué<sup>1)</sup> que par l'introduction du groupe butylique tertiaire dans le p-cymène on obtient deux tert. butyl-cymènes isomères. L'un se forme en proportion prépondérante, son point d'ébullition est situé à 226° sous pression atmosphérique, il fournit

<sup>1)</sup> Helv. **15**, 592 (1932).

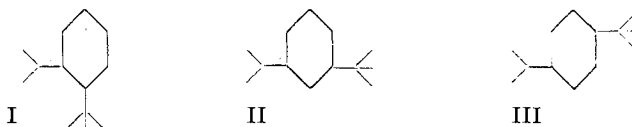
<sup>2)</sup> Commun. Cong. chim. ind. Paris. cf. C. **1935**, I, 2350.

<sup>3)</sup> Givaudan S. A., Brev. suisse 156108; C. **1931**, II, 2671.

deux dérivés dinitrés, l'un odorant, dont le point de fusion est situé à 132°, l'autre inodore, dont le point de fusion est situé à 141°. Le tert. butyl-p-cymène isomère bout à 237° et son dérivé dinitré fond à 128°.

Le tert. butyl-p-cymène bouillant à 226° qui constitue la partie principale du produit obtenu en traitant le p-cymène par l'alcool butylique tertiaire et qui fournit le dérivé dinitré odorant ne peut pas être complètement séparé de son isomère par distillation. On peut le purifier en préparant son dérivé mononitré qu'on recristallise jusqu'à point de fusion constant. On transforme ensuite ce dérivé nitré en amino-tert. butyl-p-cymène qu'on ramène enfin à l'hydrocarbure initial par l'intermédiaire de son diazoïque. Le tert. butyl-p-cymène ainsi obtenu bout entièrement à point fixe, à 226° sous 729 mm.

L'oxydation de ce butyl-cymène par l'acide nitrique dilué bouillant est très incomplète, elle fournit avec un très faible rendement un acide tert. butyl-isopropyl-benzoïque par oxydation du groupe méthyle. On peut obtenir plus facilement ce même acide en soumettant le tert. butyl-p-cymène à l'action du chlorure de chromyle, puis en oxydant par l'acide nitrique dilué l'aldéhyde tert. butyl-isopropyl-benzoïque ainsi obtenue. Cet acide, distillé dans le vide en présence de méthylate de sodium, fournit un tert. butyl-isopropyl-benzène qui peut être l'un des isomères ortho ou méta, l'isomère para étant exclu par son origine.



Le tert. butyl-isopropyl-benzène ainsi obtenu bout à 208° sous 729 mm. Il résiste à l'oxydation dans l'acide nitrique dilué jusqu'à une température de 180° en tubes scellés. Au delà, il subit une destruction complète.

Le m-tert. butyl-isopropyl-benzène (II) qu'on obtient par le procédé de *Friedel et Crafts* bout à 216° sous 729 mm. et il s'oxyde facilement en acide m-tert. butyl-benzoïque, fusible à 127°, identique à celui qui a été préparé par *Kelbe et Pfeiffer*<sup>1)</sup> par l'oxydation de m-tert. butyl-toluène.

Bien que la formation de l'hydrocarbure (III) par la décarboxylation indiquée soit exclue, je l'ai néanmoins préparé en faisant agir l'alcool butylique tertiaire sur le cumène en présence d'acide sulfurique. Cet hydrocarbure qui bout à 222° sous 729 mm. fournit par oxydation l'acide p-tert. butyl-benzoïque fusible à 161°, également préparé par *Kelbe et Pfeiffer*<sup>1)</sup>. Par l'action de l'acide nitrique

<sup>1)</sup> B. 19, 1725 (1886).

(d = 1,5) le p-tert. butyl-isopropyl-benzène fournit des produits de nitration résineux incristallisables.

On peut donc conclure que le tert. butyl-isopropyl-benzène obtenu par décarboxylation de l'acide tert. butyl-isopropyl-benzoïque est l'isomère ortho (I) et que l'hydrocarbure dont il est issu par élimination du groupe méthyle est le 5-tert. butyl-4-isopropyl-1-méthyl-benzène.

Pour confirmer cette conclusion, j'ai tenté d'obtenir séparément les deux tert. butyl-p-cymènes isomères à partir de substances de constitution connue et exemptes d'isomères. Les deux bromo-p-cymènes qu'on peut obtenir à partir de thymol et de carvacrol n'ont pas donné de résultats positifs, soit parce que ces dérivés bromés sont résistants à l'action du sodium, ainsi que *Landolph* l'a déjà reconnu<sup>1)</sup>, soit parce que leurs organo-magnésiens traités par le bromure de butyle tertiaire ne donnent qu'une très faible proportion de produits de condensation complexes desquels il n'a pas été possible de retirer un tert. butyl-p-cymène pur.

La menthone et la carvone (IV) traitées par le chlorure de tert. butyl-magnésium se sont comportées différemment.

A partir de menthone, je n'ai pas obtenu par le réactif de *Grignard* le tert. butyl-menthol attendu. La plus grande partie de la menthone se retrouve inaltérée à côté d'une faible proportion de menthol dont la présence peut s'expliquer par l'action réductrice qu'exercent quelques réactifs de *Grignard* sur certaines cétones. *Grignard* et *Blanchon*<sup>2)</sup> ont déjà constaté l'inactivité du réactif tert. butyl-magnésien sur certaines cétones et ils l'expliquent par l'action énolisante qu'exerce ce réactif sur les dites cétones. Dans le même mémoire, *Grignard* et *Blanchon* signalent que cette action s'exerce aussi à l'égard de la carvone, mais j'ai constaté, en faisant agir le chlorure de tert. butyl-magnésium sur la carvone (IV), préalablement purifiée par sa semicarbazone, que si on retrouve effectivement une partie de la carvone inaltérée, on obtient aussi une importante proportion d'un produit nouveau qui contient le groupe butylique tertiaire. Ce produit n'est pas un alcool, il a conservé sa fonction cétonique caractérisée par sa combinaison avec l'hydroxylamine et la semicarbazide, et cette substance est très certainement la tert. butyl-dihydro-carvone (V), similaire au produit que *Semmler*, *Jonas* et *Oelsner*<sup>3)</sup> ont obtenu en faisant agir l'iodure de tert. isoamyl-magnésium sur la carvone et dans laquelle le groupe isoamyle tertiaire s'est fixé sur la double liaison du noyau de la carvone en respectant la fonction cétonique.

Dans une récente publication, *Stevens*<sup>4)</sup> a confirmé cette fixation du radical organo-magnésien sur une double liaison conjuguée en

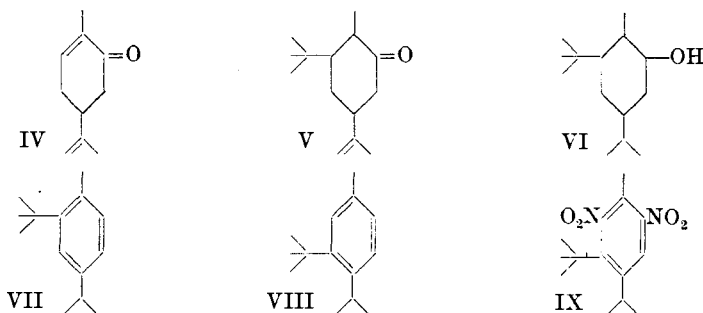
<sup>1)</sup> B. 5, 268 (1872).

<sup>3)</sup> B. 50, II, 1938 (1917).

<sup>2)</sup> Bl. [2] 49, 29 (1931).

<sup>4)</sup> Am. Soc. 57, 1112 (1935).

l'appliquant à la préparation de l'aldéhyde 2-tert. butyl-butyrique à partir d'aldéhyde crotonique.



On réduit ensuite la cétone (V) en alcool secondaire saturé (VI). On peut alors déshydrater cet alcool en un tétrahydro-tert. butyl-cymène et on obtient enfin, par deshydrogénation de ce produit sur du soufre, le tert. butyl-p-cymène (VII). Cet hydrocarbure possède un point d'ébullition situé à 237°. Son dérivé dinitré qui fond à 128° est identique à celui qui est obtenu par nitration du tert. butyl-p-cymène de point d'ébullition 237° qu'on peut retirer des queues de distillation du produit obtenu par butylation directe du p-cymène.

La constitution des deux tert. butyl-p-cymènes isomères est donc représentée par la formule (VII) pour celui qui bout à 237° et par la formule (VIII) pour celui qui bout à 226°.

Il reste à établir la position des deux groupes NO<sub>2</sub> dans le dinitro-tert. butyl-p-cymène odorant, fusible à 132° et dans son isomère inodore, fusible à 141°, tous deux issus de l'hydrocarbure (VIII).

Cette détermination<sup>1)</sup> a été effectuée en essayant de condenser la phénanthrène-quinone avec les deux diamino-tert. butyl-p-cymènes issus par réduction de ces isomères dinitrés. L'isomère dinitré fusible à 141° a conduit à la quinoxaline correspondante, ce qui fixe pour ses groupes NO<sub>2</sub> la position en ortho. L'isomère dinitré odorant, fusible à 132° n'a abouti à aucun produit de condensation, d'où il résulte la position méta probable de ses deux groupes NO<sub>2</sub>.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le tert. butyl-p-cymène (VIII) a été obtenu à l'état pur, exempt de son isomère (VII) en préparant le dérivé mononitré du tert. butyl-p-cymène brut qui a été complètement purifié par cristallisation dans l'alcool. Le produit mononitré a ensuite été transformé en amino-tert. butyl-p-cymène, lequel, par l'intermédiaire de son diazoïque, a été ramené à l'hydrocarbure.

<sup>1)</sup> Je suis redevable de ces essais à M. le Dr. P. Plattner.

Le *mono-nitro-tert. butyl-p-cymène* s'obtient en introduisant peu à peu, sous agitation, le *tert. butyl-p-cymène* brut dans 8 parties d'acide nitrique à 70 % entre 0° et + 5°. On le purifie par cristallisations répétées dans l'alcool jusqu'à l'obtention d'un point de fusion net à 62°. Ce produit mononitré est entraînable à la vapeur d'eau et peut être distillé à 125° sous 2 à 3 mm.

4,615 mgr. ont donné 0,2714 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 706 mm.)  
 C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N Calculé N 5,96 Trouvé N 6,38%

L'*amino-tert. butyl-p-cymène* est obtenu par réduction du produit nitré précédent dans une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique au bain d'eau bouillante. L'addition d'un peu d'alcool facilite la réaction. Le chlorhydrate de la base se sépare complètement par refroidissement du liquide. Après essorage, ce chlorhydrate qui contient du sel d'étain est traité en présence de benzol par un excès de lessive de soude caustique. La solution benzénique, distillée au bain de vapeur, abandonne un résidu qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. P. de f. 76°.

2,855 mgr. ont donné 0,1760 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 763 mm.)  
 C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N Calculé N 6,83 Trouvé N 7,13%

*Tert. butyl-p-cymène.* L'obtention de cet hydrocarbure à partir de l'*amino-tert. butyl-p-cymène* par l'intermédiaire du diazoïque a nécessité de nombreux essais jusqu'à ce que des conditions à peu près favorables aient été trouvées. Le procédé adopté sera donc décrit ici avec quelques détails.

40 gr. d'amine, de p. de f. 76°, 60 gr. d'acide chlorhydrique à 30 %, 100 cm<sup>3</sup> d'eau et 100 cm<sup>3</sup> d'alcool sont mélangés. On refroidit ce mélange vers - 5° et, sans dépasser 0°, on y fait couler sous agitation une solution de 15 gr. de nitrite de sodium dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau. Peu à peu le chlorhydrate entre en solution. On maintient ce mélange dans le bain réfrigérant et on prépare d'autre part 500 gr. d'une solution de soude caustique à 20 %, on la refroidit à 0° et on y introduit peu à peu, sans laisser le liquide s'échauffer au-dessus de 0°, une solution de 80 gr. de chlorure stanneux dans 80 cm<sup>3</sup> d'eau. Cette solution de stannite de sodium étant refroidie à - 5°, on y ajoute par petites portions et sous agitation la solution du diazoïque en ne laissant pas la température dépasser 0°. A chaque addition de la solution diazoïque, il se produit un dégagement gazeux immédiat. On ajoute ensuite au mélange un peu d'éther pour faciliter la séparation des deux couches, la solution étherée est décantée, distillée au bain de vapeur et le résidu est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. On recueille ainsi environ 15 gr. d'hydrocarbure qui, par une nouvelle distillation, fournissent 12 gr. d'un produit bouillant strictement à 226° (thermomètre dans la vapeur) sous 729 mm.

Le résidu d'entraînement contient une matière colorante cristallisée qui n'a pas été étudiée.

*Acide isopropyl-tert. butyl-benzoïque.* Difficile à obtenir par oxydation directe du tert. butyl-p-cymène (VIII), cet acide peut être facilement préparé par oxydation de l'aldéhyde correspondante qu'on obtient en faisant couler un mélange de 42 gr. de chlorure de chromyle avec 120 gr. de chloroforme dans une solution maintenue en constante agitation et sous ébullition au reflux de 24 gr. de tert. butyl-p-cymène (VIII) dans 120 gr. de chloroforme. On chauffe ensuite encore pendant une heure à l'ébullition, puis on verse le tout dans de l'eau. La solution chloroformée est lavée à l'eau, distillée au bain de vapeur et le résidu est distillé dans le vide. Un tiers environ est distillable, le reste constitue une résine indistillable. La partie distillée qui cristallise partiellement est malaxée avec un poids égal de bisulfite de sodium sec additionné d'un peu d'eau et de toluène. Peu à peu le tout se solidifie, et, après 24 heures, la masse est pulvérisée et épuisée à l'éther. La combinaison bisulfitique insoluble dans l'éther est introduite dans une solution de carbonate de sodium, on extrait à l'éther l'aldéhyde libérée et on la distille dans le vide.

L'aldéhyde isopropyl-tert. butyl-benzoïque bout à 101° sous 2 à 3 mm. Son point de fusion est situé à 43°. Sa semicarbazone cristallise en paillettes blanches fusibles à 222°. Très soluble dans les solvants organiques usuels, cette aldéhyde peut être cristallisée dans le tiers de son poids d'éther de pétrole.

Analyse de la semicarbazone:

3,890 mg. ont donné 9,815 mg. CO<sub>2</sub> et 3,015 mg. H<sub>2</sub>O

4,000 mg. ont donné 0,5763 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 723 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub> Calculé C 68,90 H 8,87 N 16,09%

Trouvé .. 68,81 .. 8,67 .. 15,98%

*Acide isopropyl-tert. butyl-p-benzoïque.* En une heure d'ébullition au reflux dans l'acide nitrique à 20 %, l'aldéhyde précédente se transforme complètement en acide correspondant. Cet acide cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 187°.

3,885 mg. ont donné 10,865 mg CO<sub>2</sub> et 3,115 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 76,31 H 9,15%

Trouvé .. 76,27 .. 8,97%

*tert. Butyl-isopropyl-benzène.* L'acide tert. butyl-isopropyl-benzoïque précédent perd de l'anhydride carbonique par distillation sèche en présence de méthylate de sodium. Les meilleures conditions trouvées consistent à dissoudre l'équivalent de 3 at. de sodium dans un excès d'alcool méthylique. On y ajoute ensuite 1 mol. d'acide susnommé, on chasse l'excès d'alcool au bain de vapeur, avec application de vide pour finir, puis le résidu est distillé à sec, dans un bain métallique, sous 2 à 3 mm. Vers 370° la décomposition se produit et il distille le tert. butyl-isopropyl-benzène. Cet hydrocarbure bout à 208° (thermomètre dans la vapeur) sous 729 mm.

Il résiste énergiquement à l'oxydation et fournit par l'action de l'acide nitrique ( $D = 1,5$ ) un dérivé dinitré fusible à  $142^{\circ}$ .

4,130 mg. ont donné 13,405 mg.  $\text{CO}_2$  et 4,170 mg.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$	Calculé C	88,55	H	11,45%
	Trouvé	88,45	„	11,30%

Dérivé dinitré.

3,910 mg. ont donné 0,3646  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $17^{\circ}$ , 729 mm.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$  Calculé N 10,53 Trouvé N 10,51%

*m-tert. Butyl-isopropyl-benzène.* Pour le comparer avec l'hydrocarbure précédent, j'ai préparé ce produit en faisant agir du chlorure d'isopropyle sur du tert. butyl-benzène en présence de chlorure d'aluminium. Le *m-tert. butyl-isopropyl-benzène* bout à  $216^{\circ}$  (thermomètre dans la vapeur) sous 729 mm. Son dérivé dinitré fond à  $149^{\circ}$ . Il donne par oxydation dans l'acide nitrique à 20% bouillant l'acide *m-tert. butyl-benzoïque* fusible à  $127^{\circ}$ , identique à celui qui a été obtenu per *Kelbe* et *Pfeiffer* (loc. cit.) par oxydation du *m-tert. butyl-toluène*.

4,670 mg. ont donné 15,200 mg.  $\text{CO}_2$  et 4,675 mg.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$	Calculé C	88,55	H	11,45%
	Trouvé	88,77	„	11,46%

Dérivé dinitré.

4,160 mg. ont donné 0,4028  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $16^{\circ}$ , 724 mm.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$  Calculé N 10,53 Trouvé N 10,89%

*p-tert. Butyl-isopropyl-benzène.* Cet hydrocarbure que j'ai déjà mentionné dans un précédent mémoire<sup>1)</sup> est obtenu en introduisant successivement dans 1 kg. d'acide sulfurique (92—93%) refroidi vers  $-5^{\circ}$  300 gr. d'isopropyl-benzène puis 100 gr. d'alcool butylique tertiaire en évitant que la température du mélange s'élève au-dessus de  $0^{\circ}$ . On verse ensuite le tout sur de la glace et la couche surnageante fournit par distillation fractionnée le *p-tert. butyl-isopropyl-benzène* qui bout à  $222^{\circ}$  (thermomètre dans la vapeur) sous 729 mm. Par oxydation dans l'acide nitrique à 20% bouillant, cet hydrocarbure se transforme en acide *p-tert. butyl-benzoïque* fusible à  $161^{\circ}$  et identique à celui que *Kelbe* et *Pfeiffer* (loc. cit) ont obtenu par oxydation du *p-tert. butyl-toluène*. Traité par l'acide nitrique ( $D = 1,5$ ) le *p-tert. butyl-isopropyl-benzène* donne naissance à des résines incristallisables.

On est donc en présence de trois hydrocarbures isomères:

a) le *m-tert. butyl-isopropyl-benzène*, p. d'éb.  $216^{\circ}$ , qui donne par oxydation l'acide *m-tert. butyl-benzoïque* fusible à  $127^{\circ}$  et un dérivé dinitré fusible à  $149^{\circ}$ .

b) le *p-tert. butyl-isopropyl-benzène*, p. d'éb.  $222^{\circ}$ , qui donne par oxydation l'acide *p-tert. butyl-benzoïque* fusible à  $161^{\circ}$  et un dérivé nitré incristalisable.

<sup>1)</sup> C. 1935, I, 2350.

c) le tert. butyl-isopropyl-benzène, p. d'éb. 208°, obtenu par décarboxylation de l'acide correspondant issu du tert. butyl-p-cymène de p. d'éb. 226°. Inattaquable à l'acide nitrique dilué, dérivé dinitré fusible à 142°. Le mélange à parties égales des deux dérivés dinitrés respectivement fusibles à 149° et à 142° subit une dépression de son point de fusion en fondant vers 100°.

On peut conclure de l'ensemble de ces faits que l'hydrocarbure c) possède ses deux substituants en position ortho et que le tert. butyl-p-cymène dont il dérive possède la constitution (VIII).

Cette conclusion est confirmée par la synthèse de son isomère (VII) à partir de carvone réalisée comme suit: Dans une solution de chlorure de tert. butyl-magnésium préparée selon les indications de *Gilman*<sup>1)</sup> on fait lentement couler sous agitation une demi-mol. de carvone préalablement purifiée par sa semicarbazone. La masse totale est ensuite versée sur de la glace, et, après le traitement habituel à l'acide acétique ou au chlorure d'ammonium, la solution étherée est distillée au bain de vapeur et le résidu est soumis à une distillation fractionnée dans le vide. Sous 2 à 3 mm, il passe avant 90° de la carvone inaltérée, puis de 95° à 105° il passe une fraction qu'on soumet à l'action de la semicarbazide en proportion calculée sur la formule brute C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O. On obtient une semicarbazone qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. P. de f. 62°. Cette semicarbazone, soumise à l'entraînement à la vapeur en présence d'acide oxalique fournit la tert. butyl-dihydro-carvone (V). P. d'éb. 103° sous 2 à 3 mm.

4,230 mg. ont donné 12,505 mg. CO<sub>2</sub> et 4,525 mg. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	Calculé	C 80,70	H 11,62%
Trouvé	„	80,63	„ 11,97%

Si on essaie de réaliser la réduction totale de cette cétone en la traitant par un excès de sodium dans l'alcool, on obtient un très mauvais rendement en produit distillable, la plus grande partie du produit étant résinifiée ou polymérisée. Mais on obtient un rendement normal en produit réduit si on effectue la réduction en deux phases, la première par hydrogénation catalytique de la double liaison du groupe isopropényle en présence de nickel actif, la seconde en réduisant ensuite en alcool la fonction cétonique par le sodium et l'alcool. On obtient ainsi le tert. butyl-tétrahydro-carvéol (VI) qui constitue un liquide sirupeux distillant entre 203° et 206° sous 2 à 3 mm.

5,213 mg. ont donné 15,160 mg. CO<sub>2</sub> et 6,200 mg. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	Calculé	C 79,16	H 13,30%
Trouvé	„	79,28	„ 13,30%

Cet alcool est ensuite chauffé au reflux sur du chlorure de zinc sec. Il se forme de l'eau, et après une heure de chauffage, la masse est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. La couche sur-

<sup>1)</sup> Org. synth. I, 510 (1932).



nageante décantée du liquide entraîné est séparée, séchée, additionnée de son poids de fleur de soufre et chauffée au bain d'huile à une douce ébullition. La masse entière est de nouveau entraînée à la vapeur d'eau et le produit entraîné, décanté et séché, est mis à bouillir sur du sodium pour en éliminer le soufre. Par distillation, on obtient finalement un tert. butyl-p-cymène bouillant à 237° et donnant par nitration un produit identique à celui qu'on obtient par nitration du tert. butyl-p-cymène retiré des queues de distillation du produit qu'on obtient par butylation directe du cymène.

D'après la constitution de la carvone (IV), cet hydrocarbure possède la formule (VII). Ainsi, la constitution des deux tert. butyl-p-cymènes est établie.

Pour déterminer la position des deux groupes NO<sub>2</sub> dans le dérivé odorant et dans son isomère issu du même hydrocarbure (VIII), on a utilisé, comme je l'ai indiqué, l'aptitude des o-phénylène-diamines à donner des quinoxalines. Dans ce but, les deux dérivés dinitrés ont été réduits par le chlorure stanneux en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, les deux bases ont été libérées par la soude caustique du milieu de réduction et purifiées par cristallisation dans l'alcool.

Le produit diaminé issu du dérivé dinitré odorant, fusible à 132°, possède un point de fusion situé à 146°.

Le produit diaminé issu du dérivé dinitré isomère et inodore, fusible à 141°, possède un p. de f. situé à 143°.

La diamine provenant du produit dinitré odorant n'a donné aucun produit de condensation avec la phénanthrène-quinone, tandis que son isomère issu du dérivé dinitré fusible à 141° a donné une quinoxaline dans les conditions suivantes: On a dissous 0,2106 gr. de phénanthrène-quinone dans 2,5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique crist. On a dissous d'autre part 0,2221 gr. de diamino-tert. butyl-p-cymène (du dinitro fusible à 141°) dans 2 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. Ces deux solutions ont été mélangées à chaud. Après quelque temps, un trouble s'est manifesté et le tout s'est pris en une masse jaune. On a chauffé encore pendant un quart d'heure au bain de vapeur pour terminer la réaction, on a refroidi, essoré, lavé à l'alcool et l'on a obtenu ainsi 0,3572 gr. d'un produit en poudre jaune qui a été purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant. P. de f. 191—192°.

3,770 mg. ont donné 11,830 mg CO<sub>2</sub> et 2,475 mg. H<sub>2</sub>O

4,160 mg. ont donné 0,2735 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 732,5 mm.)

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 85,67 H 7,19 N 7,14%

Trouvé „ 85,58 „ 7,34 „ 7,19%

En conséquence, le produit dinitré fusible à 141° contient ses groupes dinitro en position ortho.

Il reste donc pour le produit dinitré odorant fusible à 132° une possibilité très peu probable de position de ses deux groupes NO<sub>2</sub>

en para ou de la position très probable en méta qui permettrait d'attribuer à cette substance la formule (IX). Mais il ne paraît pas encore possible de discerner en quoi d'essentiel cette formule d'un produit fortement odorant diffère de celle de ses isomères, notamment de ceux qui dérivent du m-cymène et qui sont inodores.

Genève-Vernier, Laboratoires scientifiques  
des Usines Givaudan & Cie.

**165. Constantes diélectriques des ozonides de fumarate d'éthyle, de maléate d'éthyle et de méthyl-iso-eugénol, et variation de ces constantes avec le temps**

par E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz.

(2. IX. 36.)

La constante diélectrique peut apporter des données utiles à la connaissance de la constitution des corps. Cette constante n'ayant pas encore fait l'objet de mesures pour les ozonides, nous l'avons déterminée pour trois des ozonides dont les spectres *Raman* ont été étudiés dans nos précédentes recherches<sup>1)</sup>.

Voulant nous rendre compte plus spécialement du changement apporté à la constante diélectrique, lors de l'ozonation, nous avons tout d'abord mesuré les constantes diélectriques du fumarate d'éthyle, du maléate d'éthyle et du méthyl-iso-eugénol, constantes que nous n'avons pas trouvées dans la littérature.

Un autre point qui a retenu notre attention dans cette série de recherches est l'évolution des ozonides en fonction du temps, étudiée dans divers travaux précédents faits dans ce laboratoire. En effet les ozonides ne sont pas des corps stables et présentent avec le temps des modifications de leurs propriétés physiques et chimiques: Généralement l'ozonide, relativement fluide au début, prend une consistance de plus en plus pâteuse; dans certains cas, on a observé des dégagements gazeux<sup>2)</sup> dans d'autres, une variation dans la chaleur de combustion<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 558 et 1163 (1936).

<sup>2)</sup> C'est le cas pour les ozonides d'éthylène et de propylène (*E. Briner et Schnorf*, Helv. **12**, 154 (1929)), pour les ozonides des butylènes (*E. Briner et R. Meier*, Helv. **12**, 529 (1929)), pour l'ozonide de l'acide oléique (*E. Briner, C. Denzler et H. Paillard*, Helv. **16**, 800 (1933)).

<sup>3)</sup> C'est le cas pour l'ozonide de l' $\alpha$ -terpinéol (*E. Briner, M. Mottier et H. Paillard*, Helv. **13**, 1030 (1930)) et pour l'ozonide de l'acide oléique (*E. Briner, C. Denzler et H. Paillard*, loc. cit.).