

**79. Etude sur les matières végétales volatiles. XVI¹⁾.
 Sur la présence de la p-menthadiène-1,4(8)-one-(3) (pipéritone)
 et de la p-menthadiène-1,8(9)-one-(3) (isopipéritone)
 dans l'essence de menthe pouliot marocaine**

par **Y. R. Naves.**

(15. V. 42.)

En examinant un lot d'essence de menthe pouliot représentant 1000 kg., essence obtenue de *Menthe Pulegium* var. *Villosa* Benth., au début de la campagne de 1941, aux dépens de plantes un peu moins avancées en végétation que le matériau habituellement distillé²⁾, nous avons relevé des caractères analytiques qui, comparés aux normes des essences marocaines publiées jusqu'à présent³⁾⁴⁾ ou que nous avons précédemment observés, se révèlent anormaux. Le poids spécifique et l'indice de réfraction (n_D) sont élevés, le pouvoir rotatoire (α_D) est bas. La teneur en cétones évaluée par la méthode classique d'absorption due à *Burgess* et dont les indications constituent la base des transactions commerciales est normale, alors que la teneur déterminée par oximétrie est fort basse. Ce grand écart laisse présumer la présence d'un ou de constituants cétoniques anormaux.

Nous avons effectivement pu concentrer par la distillation, après les fractions qui renferment la *d*-pulégone (I) et de la pipéritone (II), la p-menthadiène-1,4(8)-one-(3) (III), constituant non encore décelé dans les essences, et qui est à la fois une déshydro-pulégone et une déshydro-pipéritone⁵⁾. Il est vraisemblable que cette cétone soit accompagnée de p-menthadiène-1,8(9)-one-(3) (IV), qui est une déshydro-isopulégone, car l'ozonolyse des fractions qui sont entièrement combinables aux hydrogénosulfites alcalins et qui répondent à la formule brute $C_{10}H_{14}O$, donne à côté d'acétone (0,85 mol.), de l'aldéhyde formique (0,22 mol.). A vrai dire, une telle indication ne constituerait pas à elle seule une preuve⁶⁾, mais la spectrographie *Raman* indique un rapport semblable entre les intensités des raies correspondantes aux fréquences caractéristiques des groupements isopropylidène β et α , et ceci est plus convaincant. En outre, les frac-

¹⁾ XVe communication: *Helv.* **24**, 789 (1941).

²⁾ Renseignements communiqués par le producteur: *P. A. Muller*.

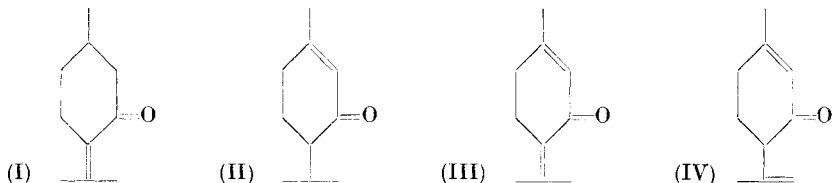
³⁾ *P. A. Muller*, *Parfumerie Moderne* **32**, 97 (1939).

⁴⁾ *Guenther*, *Drug & Cosmetic Industry* **42**, 439 (1938).

⁵⁾ Le nom de pulégénone ayant été donné par *Wallach* à la 1-méthyl-3-isopropyl-cyclopentène-3-one-(2) (*A.* **327**, 153 (1903)) nous proposons d'appeler cette cétone pipéritone, la cétone isomère α devenant ainsi l'isopipéritone.

⁶⁾ *Naves, Perrotlet*, *Helv.* **24**, 23 (1941).

tions étudiées possèdent un pouvoir rotatoire (α_D) constant que n'affecte pas un essai de fractionnement distillatoire très attentif et ce caractère n'appartient évidemment pas à la première cétone.



*Linstead et Noble*¹⁾ ont étudié la transformation de l'isopulégone en pulégone au contact d'une solution méthanolique de méthylate de sodium (voy. ég.²⁾). Nous avons soumis le mélange de pipéritone et d'isopipéritone à l'action de ce réactif à 25°, à la concentration n., sans déceler une modification apparente des proportions des isomères, alors que dans ces conditions l'isopulégone est transformée intégralement en pulégone.

Alors que l'hydrogénation de la pulégone en solution alcoolique, à la pression atmosphérique, au contact du catalyseur Ni *Raney* donne un mélange en proportions sensiblement égales de menthone et d'isomenthone, celle du mélange de pipéritone et d'isopipéritone conduit à l'isomenthone accompagnée d'un faible pourcentage de menthols et de thymol. A pression et à température plus élevées, on obtient un mélange de menthols et, dans la mesure où il n'est pas lui-même atteint par l'hydrogénation, du thymol.

L'addition de platine au nickel³⁾ élève la proportion de menthols qui accompagne les menthones. En présence de catalyseur Pt(O₂) *Adams* à la pression atmosphérique, la production de menthols est sensiblement quantitative.

La formation de thymol au cours de l'hydrogénation de la pipéritone au contact de divers catalyseurs^{4) 5) 6)}, par la dismutation de la pipéritone ou de la pulégone sur des catalyseurs Ni^{7) 8)} ou Cu⁹⁾ ou sur charbon palladié¹⁰⁾ a été précédemment observée. La racémisation des menthols que l'on observe à la suite de l'hydrogénation de la pulégone avec des catalyseurs Ni peut être expliquée par la formation transitoire de thymol.

Une liaison ène-1 paraît être la condition pour la production aisée du thymol. Celle-ci est vraisemblablement atteinte comme l'ont admis *Read* et ses collaborateurs par l'intermédiaire du p-menthène-2-ol-(3). L'hydrogénation de la pulégone conduirait, selon le schéma de *Thiele*, au p-menthène-3-ol-(3) chez lequel la tautomérisation est

1) *Linstead, Noble, Soc. 1934, 610.*

2) *Kon, Nargund, Soc. 1934, 627.*

3) *Delépine, Horeau, Bl. [5] 4, 31 (1933).*

4) *Read, Sydney University Science J. 7, 25 (1923); Chem. Rev. 7, 20 (1930).*

5) *Read, Waters, Robertson, Hughesdon, Soc. 1929, 2068.*

6) *Orbis Products Trading Co., B. P. 341 650 (1929); C. 1931, I, 2937.*

7) *Dewar, Read, Soc. 1936, 1781.*

8) *Cfr. Sabatier, Gaudion, C. r. 168, 671 (1919).*

9) *Treibs, Schmidt, B. 60, 2335 (1927).*

10) *Linstead, Michaelis, Thomas, Soc. 1940, 1139.*

favorisée. Le pulégonéol isolé par *Grignard* et *Savard*¹⁾ étant un diène conjugué doit posséder la structure p-menthadiène-2,4(8)-ol-(3); il est exceptionnellement stable.

L'hydrogénation de la pipériténone paraît précéder la formation de thymol car, et comme l'ont observé *Read* et coll. dans l'étude de la pipéritone, il n'y a pas formation de thymol en atmosphère d'azote. Il convient d'exclure la formation primaire de p-menthène-3-ol-(3); l'hydrogénation atteindrait donc le système ène-4(8)-one-(3) et ensuite le système diène-1, 3.

Chauffée à 280°, en atmosphère de gaz carbonique, dans un autoclave d'acier V2A (*Krupp*), la pipériténone livre 50 % de thymol. En présence de charbon palladiée, cette transformation est presque quantitative après 3 heures d'ébullition. Elle est déjà appréciable à 100°, en aucun cas nous n'avons décelé plus que des traces de méta-crésol²⁾.

Guha et *Nath*³⁾ ont tenté de réduire en γ -terpinène selon *Clemmensen* la p-menthadiénone obtenue à partir de la 1,4-dibromo-menthone. En raison de la formation de thymol au cours de l'essai, ils ont exclu la structure p-menthadiène-1,4(8)-one-(3) au profit de celle p-menthadiène-1,4-one-(3). Cependant il est connu que les acides minéraux sont les agents actifs du transfert intra-nucléaire de liaisons du type Δ 4(8), et d'ailleurs le thymol se forme au cours du traitement selon *Clemmensen* de la pipériténone dans les conditions utilisées par *Guha* et *Nath*.

Ces transformations peuvent être comparées à la conversion de l'ombellulone en thymol qui est atteinte quantitativement par le chauffage à 280°^{4) 5) 6)}.

La structure de l'élément dominant comme pipériténone est confirmée par la scission au moyen d'acide formique qui donne de l'acétone et la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3), réaction semblable à celles observées aux dépens de la pulégone⁷⁾, des atlantones⁸⁾, de la turmérone et de l' α -turmérone⁹⁾. En outre, cette scission est vraisemblablement celle observée par *Blumann* et *Zeitschel*¹⁰⁾ aux dépens de la verbénone, la pipériténone pouvant constituer le terme intermédiaire. Il n'est pas exclu que l'isopipériténone participe à la réaction en raison des conditions propres à la tautomérie sur 3 atomes de carbone étudiée par *Linstead* et *Noble*¹¹⁾. Un argument favorable est que la fraction non dégradée possède un pouvoir rotatoire atténué.

La pipériténone a été obtenue par *Penfold*, *Ramage* et *Simonsen*¹²⁾

¹⁾ *Grignard*, *Savard*, C. r. **182**, 424 (1926).

²⁾ *Kimura* (Bull. Soc. Chim. Jap. **10**, 330 (1935)) a obtenu un peu de thymol et du m-crésol en faisant agir le charbon actif sur la menthone à 210°.

³⁾ *Guha*, *Nath*, B. **70**, 931 (1937).

⁴⁾ *Semmler*, B. **41**, 3993 (1908).

⁵⁾ *Nelson*, Am. P. 1666342 (1927); C. **1929**, II, 95.

⁶⁾ *Hund*, Am. P. 1967440 (1930); C. **1935**, I, 3599.

⁷⁾ *Wallach*, A. **289**, 337 (1896); **365**, 243 (1909); *Leser*, Ann. chim. [8] **26**, 235 (1912).

⁸⁾ *Pfau*, *Plattner*, Helv. **17**, 129 (1934).

⁹⁾ *Rupe*, *Clar*, *Pfau*, *Plattner*, Helv. **17**, 376 (1934).

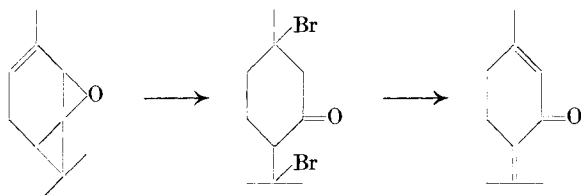
¹⁰⁾ *Blumann*, *Zeitschel*, B. **46**, 1190 (1913).

¹¹⁾ *Linstead*, *Noble*, Soc. **1934**, 613.

¹²⁾ *Penfold*, *Ramage*, *Simonsen*, Soc. **1939**, 1496.

à partir du *l*- Δ^3 -carène-5,6-époxyde, constituant de l'essence de *Ziera Smithii*, par l'intermédiaire de la *d*,*l*-1,8-dibromo-menthone¹).

Toutefois ces auteurs ont obtenu par l'ozonolyse, à côté d'acide 2-méthyl-butène-1-dicarboxylique-(1,4), un acide de p. de f. 140—141° pouvant être l'acide 2-méthyl-butène-2-dicarboxylique-(1,4), car sa réduction fournit de l'acide β -méthyl-adipique; en outre *Pauly* et *Will* ont décrit un acide de cette formule ayant ce p. de f. Le produit obtenu par *Penfold*, *Ramage* et *Simonsen* pouvait donc contenir une fraction de p-menthadiène-1,4(8)-one-(5) assez importante²).



L'exaltation EM_D observée sur le mélange cétonique étudié avoisine 2,34 et elle est assez proche de celle de l'isophorone³⁾⁴⁾⁵⁾ qui renferme le même système $-C=C-CO-C=C-$ (3,05; 3,04; 2,14 à 2,50). Cette valeur 2,34 est affectée par l'exaltation plus basse de l'isomère α -isopropylidénique. Cependant elle est beaucoup plus élevée que la valeur 1,40 calculée par les auteurs britanniques qui ont donc étudié un mélange relativement pauvre en pipériténone⁶).

La présence de ces cétones $C_{10}H_{14}O$ est importante pour l'emploi de l'essence de menthe pouliot à la production technique de menthols, source de son principal intérêt. Le traitement de la *d*-pulégone par les techniques banales d'hydrogénation et de stéréomutation donne 55—60 % de *l*-menthol qui est l'isomère présentant la plus haute valeur vénale, inscrit dans la plupart des pharmacopées. Le mélange des menthols racémiques obtenu par l'hydrogénation du mélange des menthadiénones possède un intérêt proportionnellement fort réduit. Il s'ensuit que la présence d'une proportion tant soit peu notable de ces cétones dévalue l'essence.

L'appréciation technique de l'essence de menthe pouliot ne saurait donc être basée exclusivement sur l'analyse banale et en parti-

¹) Le traitement de la 1,4-dibromo-menthone donne du thymol (*Wallach*, A. **414**, 333 (1918), *Read* et coll., Soc. **1929**, 2068, ég. *Brunel*, C. r. **150**, 1529 (1910)).

²) En regard de l'orientation de la déshydratation en 1,6 il faut placer la tendance reconnue à la création d'édifices conjugués et l'existence d'une tautomérie intra-annulaire, telles que mentionnées par *Watters*, Diss. St. Andrews, 1929, cité et développé par *Read*, Chem. Rev. **7**, 14 (1930).

³) *Kanonnikow*, J. pr. [2] **31**, 352 (1885).

⁴) *Brühl*, A. **235**, 15 (1886).

⁵) *v. Auwers*, *Eisenlohr*, J. pr. [2] **84**, 76 (1911).

⁶) Cfr. cas de la 1-méthyl-1-dichloro-méthyl-cyclohexadiène-2,5-one-(4): *v. Auwers*, *Eisenlohr*, J. pr. [2] **84**, 70 (1911).

culier sur la soi-disant «teneur en pulégone» déterminée selon *Burgess*; elle doit comporter l'appréciation de la teneur vraie en *d*-pulégone (ou en le mélange de pulégone et d'isopulégone). La technique la plus aisément accessible comporte la distillation fractionnée de l'essence et la réunion des fractions qui présentent des caractères voisins de ceux de la *d*-pulégone. Faute d'un échantillon suffisant à cet essai, on peut interpréter les valeurs d , n_D , α_D par rapport aux caractères des constituants; on pourrait penser utiliser l'écart des teneurs en cétones déterminées suivant *Burgess* et par l'oximétrie, toutefois (voy. partie expérimentale) cette technique exigerait une mise au point attentive.

La présence conjointe de pulégone, de pipéritone et de la pipériténone dans l'essence de menthe pouliot est intéressante; on peut supposer en effet que cette dernière cétone est l'un des termes de la biosynthèse ou de la dégradation active des deux premières dans la plante jeune.

On avait jusqu'à présent annoncé que la fraction cétonique de l'essence de menthe pouliot du Maroc et de l'essence ibérique (de *Mentha Pulegium* L. var. *erianthea*¹⁾ est presque entièrement constituée par la *d*-pulégone, la présence d'isopulégone²⁾ demeurant douteuse³⁾.

Par contre, la fraction cétonique de l'essence sicilienne (de *Mentha Pulegium* var. *hirsuta*) renferme surtout de la *l*-pipéritone⁴⁾. La présence des menthones⁵⁾ ⁶⁾ dans les essences de menthe pouliot demeure incertaine. Le problème comportant la recherche et l'évaluation de la pipériténone dans les essences obtenues de plantes atteignant les divers stades de la végétation et l'appréciation des rapports entre les teneurs en cette cétone, en pulégone, en pipéritone est dès maintenant posé. Il peut être étendu à d'autres essences à pulégone, telle que l'essence de pouliot d'Amérique (de *Hedeoma pulegioides* Pers.), dans laquelle *Barrowcliffe*⁷⁾ a décelé la *d*-pulégone, la *l*-menthone, la *d*-isomenthone, ainsi qu'un produit de l'hydrolyse de la pulégone, la 1-méthyl-cyclohexanone-(3), telles aussi que les essences de *Ziziphora clinopodioides* Lam. et de *Z. tenuior* L. de l'Asie moyenne⁸⁾.

L'incorporation des *p*-menthadiénones dans les schémas de *Kremers*⁹⁾, d'*Astengo*¹⁰⁾, de *Hall*¹¹⁾ feraient l'objet de spéculations plus lointaines et d'un intérêt moins immédiat.

La 1-méthyl-cyclohexanone-(3) peut être engendrée au cours de la distillation de la plante. Nous nous réservons de rechercher sa présence et celle de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) dans les têtes de distillation de l'essence de menthe marocaine.

Jusqu'à présent nous n'avons pas recueilli d'indice de la présence de verbénone (V) dans l'essence de menthe pouliot, alors que cette

1) *Holmes*, *Perfumery and Ess. Oil Record* **2**, 254 (1911).

2) *Grignard*, *Savard*, C. r. **181**, 589 (1925); **182**, 422 (1926).

3) *Kon*, *Linstead*, Soc. **1927**, 2585; *Kon*, Soc. **1930**, 1618.

4) *Morani*, *Ann. Chim. appl.* **13**, 37 (1923); *Rivista ital. essenze* **7**, 65 (1925).

5) *Tétry*, Bl. [3] **27**, 180 (1902).

6) *Voy. Kon*, *Linstead*, loc. cit.

7) *Barrowcliffe*, Soc. **91**, 875 (1908).

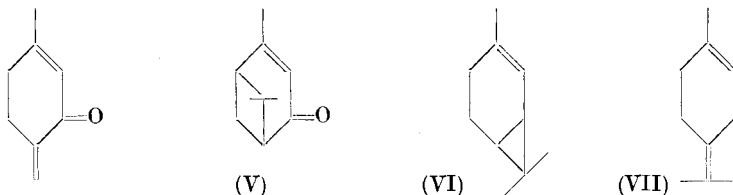
8) *Rutowski*, *Winogradowa*, *Riechstoffindustrie* **1**, 220 (1926)

9) *Kremers*, *J. Biol. Chem.* **50**, 31 (1922).

10) *Astengo*, *Rivista ital. essenze* **7**, 5 (1925).

11) *Hall*, *Chem. Rev.* **13**, 479 (1933).

cétone pourrait être associée biogénétiquement avec la pipériténone. Toutefois la présence de verbénone dans les essences est exceptionnelle, hormis lorsqu'elle résulte d'une oxydation du pinène postérieure à la production de l'essence. Il sera intéressant de tenter la conversion de la pipériténone en verbénone, bien que l'on n'ait pas encore réussi à convertir *in vitro* l' α -terpinéol en α -pinène.



Kishner et *Zavadowsky*¹⁾, *Kishner*²⁾, *Semmler* et *Feldstein*³⁾ ont obtenu le carane en dégradant l'hydrazone de la pulégone au moyen de potasse ou d'éthylate de sodium.

Le traitement de l'hydrazone de la pipériténone a donné un hydrocarbure qui paraît être le Δ^4 -carène. Malgré son faible rendement (16,4 %), cette préparation constitue un argument de plus en faveur de l'identité attribuée à cette cétone.

Simonsen a décelé le Δ^4 -carène (VI) dans l'essence d'*Andropogon Iwarancusa* Jones⁴⁾ où il accompagne la pipéritone. Nous l'avons recherché ainsi que le terpinolène (VII), mais en vain, dans l'essence de menthe pouliot; nous n'avons rencontré que l' α -pinène, le limonène, le dipentène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

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

Les points de fusion sont corrigés.

L'essence étudiée possédait les caractères figurant en A; en B, sont reportés ceux des essences marocaines d'après *P. A. Muller*⁵⁾, en Ca, Cb, Cc, ceux relevés par *Guenther*⁵⁾, en D et pour comparaison, ceux des essences espagnoles d'après *Gildemeister* (Da)⁶⁾ et d'après *Dorronsoro* (Db)⁷⁾. L'oximation a été réalisée selon *Vandoni* et *Desseigne*⁸⁾.

¹⁾ *Kishner, Zavadowsky*, ж. **43**, 1132 (1911).

²⁾ *Kishner*, *ibid.* 1954.

³⁾ *Semmler, Feldstein*, B. **47**, 387 (1914).

⁴⁾ *Simonsen*, Soc. **119**, 1644 (1921); **121**, 2292 (1922); *Indian For. Rec.* **9**, 160 (1924); *The terpenes*, I, 254, Cambridge, 1931.

⁵⁾ *Loc. cit.*

⁶⁾ *Gildemeister*, *Die ätherischen Öle*, 3e. éd., **3**, 780 (1931).

⁷⁾ *Dorronsoro*, *Estudio químico de esencias naturales españolas*, Madrid, 1919; voy. ég. *Simmons*, *Perfumery and essential Oil Record* **14**, 235 (1923).

⁸⁾ *Vandoni, Desseigne*, Bl. [5] **2**, 1685 (1935) (1 heure au b.-m.).

	d_{15}	n_D^{20}	α_D	Cétones% (Burgess)	Cétones% (oxi- métrie)
A	0,9467	1,4971	+ 13°, 32	94	72,2
B	0,931 à 0,942	1,479 à 1,493	+ 14°, 7 à + 32°	84 et 92	
Ca	0,945	1,4872	+ 22° 25'	89	
Cb	0,941	1,4875	+ 20° 28'	97	
Cc	0,947	1,4880	+ 21° 20'	93	
Da	0,930 à 0,950	1,483 à 1,488	+ 15° à + 25°	80 à 95	
Db	0,9356 à 0,9496	1,4840 à 1,4864	+ 16° 12' à + 22° 12'	82 à 90	

d-Pulégone.

Cette essence renfermait entre 62 et 64 % de *d*-pulégone à côté de 2 à 4 % de pipéritones, caractérisées par leurs semicarbazones. Celle de la *d*-pulégone p. de f. 171—171°,5; $[\alpha]_D = +67^\circ,30$ ($c = 4,0$ %, CHCl_3) et $+67^\circ,42$ ($c = 4,1$ %, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$). L' α -semicarbazone de la *d*,*l*-pipéritone, p. de f. 224—225° (essai de mélange avec une préparation obtenue de l'essence d'*Eucalyptus Dives*) est caractérisée en outre par sa très faible solubilité dans l'alcool.

La pulégone a été régénérée de 138 gr. de semicarbazone par l'action de 2750 cm³ de solution 0,5-n. H_2SO_4 en présence de 1200 cm³ de pentane, par une agitation de 18 heures à 12—14° sur une secoueuse¹⁾. Nous avons observé les caractères suivants: p. d'éb. = 84°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9370$; $n_D^{20} = 1,4864$; $n_F - n_C \times 10^4 = 127,6$; $\delta = 136,2$; $\text{RM}_D = 46,64$; $\text{EM}_D = 0,92^2)$; $\text{E}\Sigma_D = 0,605$; $[\alpha]_D^{20} = 22^\circ,37$. La semicarbazone obtenue à nouveau a montré les p. de f. et $[\alpha]_D$ initiaux.

Ces caractères sont très voisins de la plupart des indications de la littérature ^{3) à 7)}, mais différent appréciablement de quelques-unes^{8) 9)}.

Il semble donc que nous ayons eu en main la *d*-pulégone pure; les pouvoirs rotatoires plus élevés indiqués par quelques auteurs sont vraisemblablement liés à la teneur en isopulégone.

Cette préparation titrait selon Burgess 100 % et selon Vandoni et Desseigne (1 h. b.-m.) 82 %^{10) 11)}. Elle a été hydrogénée sur catalyseur

1) Kon, Soc. 1930, 1618.

2) Interprétation de la valeur EM_D , voy. Simpson, Soc. 1939, 886. La valeur RM_D est très proche de celle calculée pour la forme énolique (Cfr. Read, Chem. Rev. 7, 11 (1930) (46, 76)), mais l'énol de la pulégone est stable et possède des caractères différents (Grignard, Savard, loc. cit.).

3) Wallach, B. 28, 1965 (1895).

4) Tiemann, Schmidt, B. 30, 30 (1897).

5) v. Auwers, Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 138 (1910).

6) Doeuve, Perret, Bl. [5] 2, 298 (1935).

7) Linstead, Michaelis, Thomas, Soc. 1940, 1145.

8) Grignard, Savard, C. r. 182, 422 (1926); Savard, Thèse, Lyon, 1926, 133.

9) Dulou, Bull. Inst. Pin [2] 58, 175 (1934).

10) Cfr. Schimmel, Ber. Sch. 1929, 152.

11) Doeuve, Perret, Bl. [5] 2, 298 (1935).

Ni *Raney*, en solution dans 2 p. d'alcool à 95 %, à 70°; elle a livré un mélange en proportions voisines de *l*-menthone et de *d*-isomenthone, $d_4^{20} = 0,8976$; $n_D^{20} = 1,4516$; $[\alpha]_D = +29,966$.

Cette valeur $[\alpha]_D$ est voisine de celles observées par *Beckmann* et par *Rupe* et *Gassmann*¹). En présence de 5 % de catalyseur 50 % H₂ ont été fixés en 90 min., 75 % en 140 min., 90 % en 180 min., 103 % (arrêt de l'absorption) en 320 min.

Mélange de pipériténone et d'isopipériténone. Aux fractions qui renferment beaucoup de pulégone ont succédé, après 2 % de fractions intermédiaires, 24 % de l'essence représentés par ce mélange. Après redistillations il a été obtenu 22 % de fractions présentant les caractères suivants: p. d'éb. = 97°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9738$ à 0,9742; $n_D^{20} = 1,5284$ à 1,5288; $\alpha_D = -2^0,16$ à $-2^0,28$; $n_F - n_C \times 10^4 = 188$; $\delta = 193$; RM_D (moyenne) 47,50 (théorie C₁₀H₁₄O $\sqrt{2} = 45,26$); $EM_D = 2,34$; $E\Sigma_D = 1,56$.

4,055 mgr. subst. ont donné 11,890 mgr. CO₂ et 3,385 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O	Calculé	C 79,94	H 9,40%
Trouvé	,,	79,97	,, 9,34%

Teneur en cétones: (*Burgess*) = 100 %; (*Vandoni* et *Desseigne*) = 52,0 % (1 h. b.-m.), 80,6 % (2 h. b.-m.), 88,4 % (3 h. b.-m.), 90,3 % (5 h. b.-m.).

L'odeur est moins menthée, moins puissante et plus désagréable que celle de la pulégone.

Le mélange de cétones décrit par *Penfold*, *Ramage*, *Simonsen*, avait pour caractères: p. d'éb. = 120—122°/14 mm.; $d_{25}^{25} = 0,9683$; $n_D^{25} = 1,5190$; $EM_D = 1,40$.

Essais d'isomérisation en pipériténone. L'isomérisation a été tentée par la dissolution de 30 gr. du mélange de cétones dans 200 cm³ de solution méthanolique n. de méthylate de sodium. Le contact a été de 15 min. (A) et 30 min. (B) à 25° et l'action de l'alcoolate a été interrompue par neutralisation acétique. Les fractions cétoniques, relarguées par 600 cm³ d'eau et extraites au pentane ont été fractionnées par distillation.

Dans les deux essais (A et B) il n'a été observé que de faibles variations dans les caractères, le mélange cétonique se révélant à peu près inchangé: p. d'éb. = 96—97°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9747$ —0,9751; $n_D^{20} = 1,5281$ —1,5282; $n_F - n_C \times 10^4 = 188$; $\alpha_D = 1,94^0$ —1,97°.

2,4-Dinitro-phénylhydrazone de la pipériténone. 1 gr. de cétones, 1,24 gr. de 2,4-dinitro-phénylhydrazine, 20 cm³ d'alcool 96% et 2 cm³ HCl d = 1,19 ont été chauffés 15 minutes au b.-m. Il a été obtenu 1,85 gr. de 2,4-dinitro-phénylhydrazones brutes qui ont été recristallisées dans le méthanol. La fraction peu soluble du p. de f. 180—182° a été purifiée par la chromatographie de la solution benzénique sur alumine standardisée suivant *Brockmann* (*Merck*), suivie d'éluion dans l'alcool à 95%. Après

¹) *Rupe*, *Gassmann*, *Helv.* **12**, 193 (1920); **17**, 284 (1934); voy. ég. *Read*, *Robertson*, *Soc.* **1926**, 2215; *Read*, *Robertson*, *Cook*, *Soc.* **1927**, 1276.

une nouvelle cristallisation dans le méthanol, il a été obtenu une poudre de couleur incarnat foncé p. de f. 184—184,5° (1 gr. 35).

3,745 mgr. subst. ont donné 8,000 mgr. CO₂ et 1,850 mgr. H₂O

4,390 mgr. subst. ont donné 0,6762 cm³ N₂ (23°, 727 mm.)

C₁₆H₁₈O₄N₄ Calculé C 58,15 H 5,49 N 16,97%

Trouvé „ 58,26 „ 5,53 „ 16,99%

Des eaux-mères nous avons obtenu environ 0,12 gr. de la 2,4-dinitro-phénylhydrazone de l'acétone, p. de f. 125,5—126° (essai de mélange), qui provient vraisemblablement de l'hydrolyse de la pipériténone ou de sa 2,4-dinitro-phénylhydrazone sous l'influence de l'acide chlorhydrique¹).

Il n'a pas été possible d'observer la réaction de *Knorr* de la pyrazoline sur le produit p. de f. 184—184,5°²).

Isomérisation de la pipériténone à 280°.

20 gr. du mélange cétonique ont été chauffés dans un petit autoclave en acier V2A (*Krupp*) rempli de gaz carbonique, au bain métallique, à 280°, durant 10 heures. Après traitement par la lessive de soude à 10 % il a été séparé 10,5 gr. de thymol, identifié par les caractères suivants: odeur; p. d'éb. = 92°/2,8 mm.; d₄²⁰ = 0,9756; n_D²⁰ = 1,5227; n_F—n_C × 10⁴ = 157 (mesures effectuées à l'état de surfusion); p. de f. = 50—50,4°. La fraction non phénolique est constituée par 4 gr. de produits p. d'éb. = 60—120°/2,2 mm. et 5,1 gr. de produits condensés.

Isomérisation de la pipériténone sur charbon palladié.

10 gr. du mélange des cétones ont été chauffés sur 0,60 gr. de charbon supportant 10 % de palladium³), au bain d'huile, en atmosphère d'azote, durant 3 heures. L'essai effectué à 100°—105° a été renouvelé à 150°—155° et à 220°—225°.

Il s'est formé une petite proportion d'eau qui a été éliminée par une cartouche de silicagel placée dans l'enceinte d'azote. Le produit de réaction a été filtré et le thymol en a été isolé au moyen de lessive de soude à 10 % contre du pentane. La fraction insoluble a été rectifiée.

N° de l'essai	Température	Thymol %	Cétone non attaquée	Produits condensés
I	100—105°	7	89	4
II	150—155°	76	16	8
III	220—225°	89	2	9

¹) *Penfold*, *Ramage* et *Simonsen* ont obtenu, à partir de la cétone synthétique, deux 2,4-dinitro-phénylhydrazones, p. de f. 187° et 125—127°, correspondant l'une et l'autre à la formule C₁₆H₁₈O₄N₄.

²) Observation par chromatographie dans le papier-filtre. Empêchement de la formation de pyrazoline en raison de la substitution par NO₂ cfr. *v. Auwers* et *Kreuder*, B. 58, 1975 (1925).

³) Prépar. voy. *Zelinski*, *Turowa-Pollak*, B. 58, 1295 (1925), mod. *Linstead*, *Millidge*, *Thomas*, *Walpole*, Soc. 1937, 1151.

Le thymol, rectifié par distillation, a été identifié par les caractères suivants: p. d'éb. = 95°/4 mm.; $d_4^{20} = 0,9757$; $n_D^{20} = 1,5229$; $n_F - n_C \times 10^4 = 158$ ($\delta = 162$) (mesurés à l'état surfondu); p. de f. = 50°—50,6° (essai mél. p. sol. = 48,5°; absence de coloration au contact des solutions de chlorure de fer(III).

Les fractions cétoniques non transformées avaient pour caractères: p. d'éb. = 102—103°/4 mm.; $d_4^{20} = 0,9752-0,9758$; $n_D^{20} = 1,5286$ à 1,5292; $n_F - n_C \times 10^4 = 188-189$, entièrement soluble dans la solution de sulfite de sodium suivant *Burgess*.

Ozonation des mélanges de cétones.

L'ozonolyse a été effectuée selon les techniques classiques de *Doeuve*¹⁾, en vue de la détermination des groupes α - et β -isopropylidéniques. Pour comparaison nous avons ozonolysé la pulégone, étude déjà entreprise par plusieurs auteurs²⁾³⁾⁴⁾.

	Forme % (Ald. formique)	Forme % (acétone)
Mélange des cétones 15 à 20% du trajet de distillation	22	85
Mélange des cétones 75 à 80% du trajet de distillation	19	83
Mélange isomérisé 30 min. CH ₃ ONa	23	83
Pulégone	1	97
Semicarbazone de la pulégone	traces	96,5

La position de la liaison éthénoïdique nucléaire a été atteinte dans l'essai suivant: 5 gr. du mélange de cétones dissous dans 30 cm³ du mélange à parties égales d'acide acétique et d'acétate d'éthyle ont été traités à 0° par de l'oxygène ozoné à 9,3 % à raison de 26,3 mgr. O₃/min. Le produit s'est coloré immédiatement en jaune vert brun. L'absorption d'ozone a cessé d'être totale après 95 min. Le barbotage a été poursuivi durant 20 min. La quantité O₃ absorbée a été de 2,83 gr. (théorie 2,78 gr.). La majeure partie de l'acétate d'éthyle a été évaporée sous pression réduite et après addition de 50 cm³ d'eau le résidu a été soumis à un courant de vapeur d'eau. La solution de produits non volatils a été neutralisée avec de la soude, épuisée au chloroforme dans le percolateur de *Thielepape* et ensuite traitée au noir décolorant. La 2,4-dinitro-phénylhydrazone de l'acide lévulique a été obtenue par l'action du sulfate de dinitro-phénylhydrazine. Il en a été isolé 2,15 gr. p. de f. 202,5—204° (crist. mélange chloroforme-méthanol) (essai de mél. p. de f. 203—205°).

1) Réf. et critiques: *Helv.* **24**, 22 (1941).
 2) *Grignard, Savard*, C. r. **182**, 422 (1926).
 3) *Doeuve*, Bl. [4] **45**, 140 (1929).
 4) *Doeuve, Perret*, Bl. [5] **2**, 298 (1935).

Scission de la pipériténone en présence d'acide formique.

20 gr. du mélange de cétones et 40 cm³ d'acide formique 98,5 % ont été portés à l'ébullition à reflux pendant 30 heures, le reflux se faisant à travers une colonne maintenue à 60°, de telle manière que l'acétone soit isolée. Il a été obtenu 2,2 gr. d'acétone distillant entre 56 et 58°, identifiée par la formation d'indigo au contact d'aldéhyde o-nitro-benzoïque et par la préparation de sa 2, 4-dinitro-phénylhydrazone p. de f. 126—127°. Le produit demeuré dans le ballon a été additionné de 300 cm³ de saumure et d'éther. La solution étherée a été placée sur du carbonate de potassium et ensuite distillée. Il a été obtenu 9,3 gr. de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) et 6 gr. de cétones non dégradées p. d'éb. = 88°/1,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9740$; $n_D^{20} = 1,5268$; $\alpha_D = -0,94^0$.

La méthyl-cyclohexénone a été identifiée par ses caractères: p. d'éb. = 50—52°/1,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9688$; $n_D^{20} = 1,4950$ (*Blumann, Zeitschel* indiquent: p. d'éb. = 94,5—95,5°/22 mm.; $d_{15} = 0,978$; $n_D^{18,7} = 1,4955$) et par la préparation de la semicarbazone p. de f. 198,5—199°.

3,565 mgr. subst. ont donné 7,520 mgr. CO₂ et 2,450 mgr. H₂O

2,980 mgr. subst. ont donné 0,6791 cm³ N₂ (21°, 725 mm.)

C₈H₁₃ON₃ Calculé C 57,44 H 7,84 N 25,15%

 Trouvé „ 57,53 „ 7,69 „ 25,24%

Hydrogénation du mélange de cétones sur le catalyseur Ni Raney.

20 gr. de cétones, 50 cm³ d'alcool 95 % et 2,5 gr. de catalyseur ont été agités à 70° dans l'hydrogène à la pression atmosphérique. L'absorption a atteint 5300 cm³ (20°, 730 mm.; calculé pour $\sqrt{2} = 6670$ cm³) dont 50 % en 35 minutes, 75 % en 60 minutes, 90 % en 80 minutes et la totalité en 120 minutes. 20 gr. de cétones et 20 cm³ d'alcool ont été alors introduits dans l'appareil. L'hydrogénation de cette charge s'est effectuée à la même vitesse et a utilisé 5355 cm³ H₂.

L'opération a été répétée en utilisant 2,5 gr. de catalyseur *Raney* platiné à l'aide de 0,1 gr. de chlorure de platine. Il a été absorbé 5980 cm³ et 6040 cm³ H₂, dont 50 % en 25 min., 75 % en 57 min., 90 % en 82 min. et la totalité en 112 min.

Le produit de la première série d'hydrogénations a été séparé en 27,3 gr. de fraction neutre renfermant 96,5 % de cétones (oximétrie, C₁₀H₁₈O), p. d'éb. = 62—65°/2,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9024$; $n_D^{20} = 1,4525$ et 10 gr. d'une fraction p. d'éb. = 87—88°/2,25 mm.

5 gr. de la première fraction ont donné 4 gr. de la semicarbazone p. de f. 220—222° de la *d, l*-isomenthone (cris. méthanol) identifiée par l'essai de mélange. 5 gr. de cette fraction ont été oximés au b.-m. en solution hydroalcoolique avec l'acétate d'hydroxylamine. L'oxime relarguée par addition d'eau, extraite avec l'éther, a cristallisé par refroidissement. Après recristallisations dans le pentane il a été obtenu 4,5 gr. d'oxime de *d, l*-isomenthone en gros cristaux anorthiques de 16 à 18 mm. de long, p. de f. 100-100,5°, 2 gr. ont été transposés en iso-oxime p. de f. 94—94,5° au contact d'acide sulfurique concentré froid¹⁾.

¹⁾ *Wallach, A. 278, 304 (1894).*

De la seconde fraction il a été extrait par la lessive de potasse à 10% 8,4 gr. de thymol, ne colorant pas la solution de chlorure de fer(III); $d_{20} = 0,972$; $n_D^{20} = 1,5215$ (surfondu), p. de f. 50^0 (essai de mélange) donnant le nitrosothymol p. de f. $162-163^0$ avec un excellent rendement par la technique de Klages¹).

Le produit de l'hydrogénation au contact du nickel platiné a livré 29 gr. d'un mélange d'isomenthone et de menthols (titre par oximétrie 81,4%) et 7,5 gr. de thymol.

20 gr. de cétones ont été traités ainsi que le premier essai, mais en substituant l'azote à l'hydrogène et en prolongeant à 20 heures la durée de l'agitation à 70^0 . Il a été obtenu 0,12 gr. de produits solubles dans la lessive, à odeur grasse. Les caractères de la fraction neutre étaient semblables à ceux du produit initial:

$$d_4^{20} = 0,9744; n_D^{20} = 1,5272; n_F - n_C \times 10^4 = 186.$$

L'hydrogénation sous 7 à 8 atm. d'hydrogène, sans solvant, sur 2% de catalyseur Ni *Raney*, à $120-140^0$ a fixé, rapporté à 20 gr. de cétones, $7150 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ et livré 29% de thymol. La fraction neutre ne renfermait que 5,2% de cétones (oximétrie) et était constituée par un mélange de *d,l*-menthols.

5 gr. ont été oxydés selon *Beckmann* et le produit d'oxydation a été transformé en oxime par la solution hydroalcoolique d'acétate d'hydroxylamine (15 min. au b.-m.). La fraction oximée a été isolée à 0^0 , au moyen d'acide sulfurique à 20%, et libérée par neutralisation avec l'hydrogénocarbonate de sodium²). Elle s'est solidifiée aisément et après recristallisation dans le pentane, il a été obtenu 3,8 gr. d'oxime de la *d,l*-isomenthone p. de f. $99-100^0$ (essai de mélange).

Hydrogénation du mélange de cétones sur le catalyseur Pt(O₂) Adams.

10 gr. de cétones ont été hydrogénés à 70^0 en présence de 7,5 gr. de catalyseur et de 50 cm^3 d'acide acétique. Il a été absorbé $5090 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ (20^0 , 730 mm.; théorie = 5000 cm^3), dont 50% en 27 min., 75% en 52 min., 90% en 70 min. et la totalité en 110 min. Le produit brut, débarrassé d'acide acétique, a été saponifié. Il a été obtenu un mélange de menthols p. d'éb. = $75-77^0/3$ mm.; $[\alpha]_D = +0,40^0$ ($c = 10,0$; alcool 95%). La majeure partie, cristallisée de l'éther de pétrole avait p. de f. $51-52^0$ ³). La fraction liquide, a été oxydée par le mélange de *Beckmann* et après oximation (v. ci-dessus) nous avons obtenu l'oxime de la *d,l*-isomenthone p. de f. $99-100^0$. Le *d,l*-isomenthol prédominait donc dans le mélange.

Examen des terpènes de l'essence. La fraction terpénique a été étudiée pour la présence de Δ^4 -carène. Elle renfermait essentiellement deux terpènes, rassemblés dans les fractions suivantes:

A) p. d'éb. = $52^0/10$ mm.; $d_4^{20} = 0,8556$; $n_D^{20} = 1,4665$; $\alpha_D = -15,38^0$.

B) p. d'éb. = $56^0/10$ mm.; $d_4^{20} = 0,8451$; $n_D^{20} = 1,4696$; $\alpha_D = -41,12^0$.

La première, oxydée par la solution de permanganate de potassium et traitée de la manière usuelle a livré abondamment la semi-

¹) Klages, B. **32**, 1518 (1899).

²) Beckmann, J. pr. [2] **55**, 17 (1897).

³) Cfr. Read, Grubb, Soc. **1933**, 168.

carbazone de l'acide pinonique du p. de f. 201,5—202° (essai de mélange). Elle renfermait donc du *l*- α -pinène.

La seconde a donné le tétrabromure de limonène, p. de f. 104° (essai de mélange), et n'a conduit ni à un nitrosite, ni à un nitrosate. Elle était constituée vraisemblablement par un mélange de *l*-limonène et de dipentène. L'une et l'autre fraction donnaient, en solution dans l'anhydride acétique, une coloration jaune brun au contact d'acide sulfurique 66° Bé.

Synthèse du d,l- Δ^4 -carène à partir de la pipériténone.

100 gr. du mélange de cétones, 42 gr. d'hydrate d'hydrazine et 200 cm³ de méthanol ont été portés à reflux durant 5 heures. Après élimination des fractions volatiles par un courant de vapeur d'eau, le résidu a été épuisé par l'éther, livrant aussi 76 gr. d'une huile visqueuse, d'odeur faible et désagréable, devenant rapidement brun violacé. Un essai de distillation a entraîné une déshydratation très active. Le dosage de l'azote a indiqué une composition voisine de celle de l'hydrate d'hydrazone¹⁾.

3,755; 4,025 mgr. subst. ont donné 0,5292; 0,5439 cm³ N₂ (23°, 730 mm.; 19°, 729 mm.)
C₁₀H₁₆ON₂ Calculé N 15,38 Trouvé N 15,61; 15,13%

Ce produit a été ajouté à la solution de 0,05 gr. de sulfate de cuivre et 80 gr. de potasse dans 80 cm³ d'eau. L'eau a été distillée et le résidu porté à 220—240°/120 mm. Le distillat, dissous dans l'éther, a été extrait par l'acide sulfurique à 10 %, lavé à neutralité et distillé. Les 12,1 gr. de fraction p. d'éb. = 43—50°/10 mm. ont été rectifiés avec une colonne *Widmer*. Il a été ainsi isolé 0,55 gr. de têtes et 3 fractions pesant ensemble 10,1 gr. de caractères (*d*, *n_D*) presque identiques et très proches de ceux reconnus au Δ^4 -carène.

	Nos observations	1 ²⁾	2 ³⁾	3 ⁴⁾
p. d'éb.	166,5—167° 632 mm.	165,5—167°/ 707 mm.	165—170°/ 685 mm.	—
<i>d</i>	0,8627/ ^{20°} / _{4°}	0,8552/ ^{30°} / _{30°}	0,8551/ ^{30°} / _{30°}	0,8441/ ^{30°} / _{4°}
<i>n_D</i>	1,4762/20°	1,474/30°	1,473/30°	1,417/30°
[α] _D	+ 0,04°	+ 62,2°	- 5,96°	+ 82,64°

Ont été déterminés en outre: *n_F*-*n_C* × 10⁴ = 106; δ = 122,9; *RM_D* = 44,52 (*RM_D* calc. C₁₀H₁₆ [\bar{I} = 43,51]; *EM_D* = 1,01.

EM_D est plus basse que pour le sabinène, supérieure à celle des α - et β -thuyènes et du même ordre que celle de l'aromadendrène⁴⁾. Le coefficient de *Darmonis* δ correspond bien à la présence d'une liaison éthénoïdique⁵⁾6).

¹⁾ La pipéritone donne un hydrate de l'azine: *Read, Storey, Soc.* **1931**, 2770; Cfr. cas de la menthadiénone de *Guha, Nath, B.* **70**, 936 (1937).

²⁾ *Simonsen, Soc.* **119**, 1644 (1921).

³⁾ *Menon, Simonsen, J. Ind. Inst. Sc.* **10A**, 4 (1927).

⁴⁾ *Padmanabhan, Jalkar, Am. Soc.* **57**, 336 (1935).

⁵⁾ *Naves, Perrotet, Helv.* **23**, 917 (1940).

⁶⁾ 110 à 122, voy. *Ward, Kurtz, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **22**, 560 (1938).

Le produit n'a pas livré de nitrosate solide. La solution dans l'anhydride acétique a donné au contact d'acide sulfurique une coloration jaune-vert virant au violet pourpre, puis au brun.

1 gr. de l'hydrocarbure a été chauffé 4 h. à 280° en tube scellé¹). Après distillation, il a été obtenu 0,7 gr. p. d'éb. = 165—169°/732 mm. donnant la réaction de *Wallach* du sylvestrène: violet bleu²) ainsi que la réaction de *v. Baeyer* pour l' α -terpinène (flocons bruns au contact du réactif de *Beckmann*)³).

Acide d,l-cis-1,1-diméthyl-2- γ -cétobutyl-cyclopropane-carboxylique-(3).

2 gr. d'hydrocarbure ont été oxydés par l'addition de permanganate de potassium à sa solution acétonique maintenue à 0°, selon *Simonsen*⁴). Il a été obtenu 1,85 gr. d'acides huileux.

Par l'action de l'acétate de semicarbazide en présence de 10 cm³ d'alcool 95% au b.-m. (15 minutes) il a été préparé 0,90 gr. de semicarbazone. Recristallisée dans le méthanol et dans la pyridine, elle se présentait sous forme de petites aiguilles incolores, p. de f 185—186° (chauffage lent), 190—191° (chauffage rapide).

0,2610 mgr. ont été neutralisés par 10,85 cm³ KOH 0,5-n. (phénolphtaléine)

3,770 mgr. subst. ont donné 7,580 mgr. CO₂ et 2,625 mgr. H₂O

3,645 mgr. subst. ont donné 0,5753 cm³ N₂ (21,5°, 720 mm.)

C₁₁H₁₉O₃N₃ Calculé C 54,73 H 7,94 N 17,42% P. M. 241,176

Trouvé „ 54,83 „ 7,79 „ 17,33% „ 240,6

La semicarbazone de l'acide *d,l-cis-1,1-diméthyl-2- γ -cétobutyl-cyclopropane-carboxylique-(3)*, p. de f.: 193—194°, d'après *Owen, Simonsen*⁵).

RÉSUMÉ.

Une essence produite au Maroc à partir de jeunes pousses de menthe pouliot renfermait environ 24 % d'un mélange de p-menthadiène-1,4(8)-one-(3) (pipériténone) et de p-menthadiène-1,8(9)-one(3) (iso-pipériténone), accompagnant 62 à 64 % de *d*-pulégone et 2 à 4 % de pipéritones.

La pipériténone s'isomérise aisément en thymol. Son hydrolyse livre de l'acétone et de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3). Par réduction de son hydrazone selon *Kishner-Wolff* il a été obtenu du Δ^4 -carène.

Il sera ultérieurement rendu compte de l'identification de la pipériténone et de l'iso-pipériténone par l'absorption ultraviolette et par la spectrographie *Raman*.

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

¹) Cfr. *Semmler, Schiller*, B. **60**, 1602 (1927).

²) *Wallach*, A. **239**, 271 (1887), Cfr. *Aschan*, A. **461**, 7 (1928).

³) *v. Baeyer*, B. **27**, 815 (1894). Cfr. *Richter, Wolff*, B. **60**, 477 (1927).

⁴) *Simonsen*, Soc. **121**, 2295 (1922).

⁵) *Owen, Simonsen*, Soc. **1932**, 1424.