

**103. Etudes sur les matières végétales volatiles XXIII<sup>1)</sup>.**  
**Présence du n-octanol-(3) et de son ester acétique dans l'essence**  
**de menthe pouliot (*Mentha Pulegium* L.)**

par Y. R. Naves.

(22 IV 43)

Dans une communication récente<sup>2)</sup>, nous avons annoncé la présence d'un alcool *d*-octylique secondaire dans l'essence de menthe pouliot. Nous avons reconnu depuis lors qu'il s'agit du *d*-octanol-(3). Cet alcool était présent en proportion variable (0,2 à 1 % environ) et accompagné par une proportion inférieure de son ester acétique dans les diverses essences examinées.

Les caractères précédemment mentionnés (I) concordent de manière satisfaisante avec ceux mesurés par les chimistes de MM. *Schimmel & Cie*<sup>3)</sup> sur l'alcool isolé de l'essence de menthe japonaise (II), par *Pickard et Kenyon*<sup>4)</sup> sur l'alcool synthétique (III) (les valeurs étant corrigées à 20°) et avec ceux d'une nouvelle préparation (IV):

|                      | I            | II             | III        | IV             |
|----------------------|--------------|----------------|------------|----------------|
| p. d'éb. . . .       | 53—54°/2 mm. | 57—58°/3,5 mm. | 76°/16 mm. | 52—53°/2,2 mm. |
| $d_4^{20}$ . . . .   | 0,8248       | 0,8247         | 0,8247     | 0,8246         |
| $n_D^{20}$ . . . .   | 1,4277       | 1,42775        | 1,4252     | 1,42682        |
| $[\alpha]_D$ . . . . | + 8,73°      | + 7,48°        | + 8,25°    | + 7,93°        |

La structure de l'alcool a été établie par l'oxydation en n-octanone-(3) identifiée par ses caractères, par la préparation de sa semi-carbazone, par la comparaison de celle-ci avec le produit synthétique et par l'oxydation en acide n-caproïque.

Après que le n-octanol-(3) et d'autres constituants alcooliques ont été écartés par la boratisation des fractions d'essence p. d'éb. 50—65°/2 mm., la redistillation fractionnée systématique a permis d'isoler une proportion d'ester acétique correspondant au tiers de celle de l'alcool. Cet ester a été identifié par ses caractères physiques, par son indice de saponification et par son hydrolyse en acide acétique et en n-octanol-(3).

La n-octanone-(3) n'a été rencontrée dans aucune essence de menthe pouliot. On sait qu'elle est un élément important de l'essence de lavande<sup>5)</sup>; elle y voisine avec des esters caproïques. Le n-octanol-(3) a été décelé dans l'essence de menthe japonaise<sup>6)</sup> à côté de phényl-acétate de  $\beta,\gamma$ -hexényle et d'esters de l' $\alpha,\beta$ -hexénoïque<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> XXIIème communication: Helv. **26**, 302 (1943).

<sup>2)</sup> *Naves*, Helv. **26**, 169 (1943).

<sup>3)</sup> Ber. *Schimmel*, **1912**, II, 100; **1913**, I, 82.

<sup>4)</sup> *Pickard, Kenyon*, Soc. **103**, 1945 (1913).

<sup>5)</sup> Ber. *Schimmel*, **1903**, I, 41; **1903**, II, 44.

<sup>6)</sup> loc. cit.

<sup>7)</sup> *Walbaum*, J. pr. [2] **96**, 245 (1917); *Walbaum, Rosenthal*, Ber. *Schimmel*, Jub. Ausg. **1929**, 205.

### Partie expérimentale.

La micro-analyse a été effectuée par Mlle *D. Hohl*.

Les p. de f. sont corrigés.

*n-octanol*-(3). La préparation mentionnée précédemment a été renouvelée sur plusieurs fractions d'essences de menthe pouliot. L'alcool résultant de ces nouvelles tentatives avait pour caractères:

P. d'éb. = 176—176,5°/732 mm.; 52—53°/2,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8246$ ;  $n_D^{20} = 1,42464$ ;  $n_D^{20} = 1,42682$ ;  $n_F^{20} = 1,43209$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 74,5$ ;  $\delta$  (*Darmois*) = 90,3;  $RM_D = 40,52$  (calc. = 40,67);  $M \times n_D^{20} = 185,7$  (calc. = 185,9);  $[\alpha]_D^{20} = +7,93^\circ$  (homogène);  $+9,27^\circ$  (alcool; c = 20);  $+8,13^\circ$  (benzène; c = 20);  $+8,93^\circ$  (chloroforme; c = 20);  $+9,06^\circ$  cyclohexane; c = 20).

*n-octanone*-(3). L'oxydation a été effectuée à l'aide du mélange de *Beckmann*. 117 gr. d'alcool ont été ajoutés en une fois au mélange de 900 cm<sup>3</sup> d'eau, 180 gr. de dichromate de potassium et 150 gr. d'acide sulfurique, vivement agité. La température a rapidement atteint 50°, puis, lentement, 61°, elle est redescendue à 43° en l'espace de 30 minutes. Le produit extrait à l'éther, lavé avec la lessive de soude à 5%, entraîné par la vapeur d'eau, pesait 102,4 gr. Il a été rectifié: p. d'éb. = 76—77°/30 mm.;  $n_D^{20} = 1,4153$  à 1,4154.

30 gr. du produit rectifié ont été transformés en semicarbazone par l'acétate de semicarbazide, donnant 40,1 gr. (92% théor.) de semicarbazone p. de f. 117—117,5°, après recristallisations dans le benzène. La cétone libérée de 35 gr. de semicarbazone par entraînement dans la vapeur d'eau en présence d'acide oxalique, pesant 23,4 gr. (96,5% théor.), avait les caractères suivants:

P. d'éb. = 169—169,5°/732 mm.;  $d_4^{20} = 0,8211$ ;  $n_C^{20} = 1,41325$ ;  $n_D^{20} = 1,41532$ ;  $n_F^{20} = 1,42034$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 70,9$ ;  $\delta$  (*Darmois*) = 86,35;  $RM_D = 39,10$  (calc. = 39,15);  $M \times n_D^{20} = 181,35$  (calc. = 181,38).

Le mélange de la semicarbazone avec celle obtenue de la cétone synthétique (acide caproïque + acide propionique) avait p. de f. 117—117,5°.

La phényl-4-semicarbazone obtenue par l'action de 1,5 gr. de phényl-semicarbazide sur 1,2 gr. de cétone en présence de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool et de 1 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, recristallisée dans le mélange de 1 p. de benzène et 3 p. d'alcool absolu, longues aiguilles souples feutrées, p. de f. 121,5—122°, a été analysée:

2,940 mgr. de subst. ont donné 7,285 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,280 mgr. H<sub>2</sub>O

3,160 mgr. de subst. ont donné 0,451 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (20°; 737 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>      Calculé C 67,34    H 8,87    N 16,09%

                  Trouvé „ 67,58    „ 8,68    „ 16,12%

La *n-octanone*-(3) est insoluble dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess*. L'oximation à froid<sup>1)</sup> a indiqué I. CO = 434 (99,5%), l'oximation au reflux d'alcool éthylique (4 h)<sup>2)</sup> I. CO = 405 (acétalisation).

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 646 (1939).

<sup>2)</sup> Helv. **26**, 163, 172 (1943).

*Acide n-caproïque.* Dans le mélange bouillant à reflux de 10 gr. de cétone, de 100 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique de  $d = 1,33$  et de 0,5 gr. de dichromate de potassium, on a introduit en l'espace de deux heures 50 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique de  $d = 1,51$ . Le reflux a été maintenu encore 4 heures. Après extraction rapide à l'éther exempt d'alcool, en évitant l'échauffement, concentration et distillation, il a été obtenu 3,25 gr. d'acide caproïque de caractères:

P. d'éb. = 75—76°/4 mm.;  $d_4^{20} = 0,9278$ ;  $n_C^{20} = 1,41415$ ;  $n_D^{20} = 1,41646$ ;  $n_F^{20} = 1,42148$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 73,3$ ;  $\delta = 79,0$ ;  $RM_D = 31,43$  (calculé = 31,44);  $M \times n_D^{20} = 164,34$  (calc. = 164,34); I. A. = 480,8 (calc. = 482,4).

*Acétate du n-octanol-(3).* 100 gr. de fraction non boratisable, p. d'éb. = 50—65°/2 mm.; I. CO = 184; I. E. (par saponification à la température du laboratoire, 18 h.) = 172,0, ont été traités par 125 % de la quantité théorique d'acétate de semicarbazide. Après 36 heures de contact, le filtrat a été soumis à l'entraînement dans la vapeur d'eau. Les 43 gr. isolés ont été rectifiés par distillation et il a été finalement obtenu 17 gr. d'acétate de l'octanol sensiblement pur:

P. d'éb. = 176—176,5°/728 mm.; 74°/10 mm.;  $d_4^{20} = 0,8654$ ;  $n_D^{20} = 1,4168$ ;  
 $\alpha_D = -4,39^{\circ}$  (lévogyre!); I. E. = 321,3.

Du produit neutre de saponification de 2 gr., il a été obtenu 1,45 gr. d'allophanate p. de f. 181—181,5° (essai de mélange) de l'octanol-(3).

50 gr. de l'octanol-(3) ont été acétylés au reflux d'anhydride acétique de la manière usuelle. Il a été obtenu 65,5 gr. d'acétate:

P. d'éb. = 74°/10 mm.;  $d_4^{20} = 0,8639$ ;  $n_C^{20} = 1,41323$ ;  $n_D^{20} = 1,41518$ ;  $n_F^{20} = 1,41990$ ;  
 $n_F - n_C \times 10^4 = 66,7$ ;  $\delta = 77,2$ ;  $RM_D = 49,93$  (calculé = 50,03);  $M \times n_D^{20} = 243,6$  (calculé = 244,0);  $\alpha_D = -4,54^{\circ}$  (lévogyre!); I. E. = 323,3—323,6 (calculé = 325,3).

#### RÉSUMÉ.

L'essence de menthe pouliot renferme du *d*-octanol-(3) accompagné par son ester acétique.

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