

auf den Stoffwechsel anderer Aminosäuren auswirkt, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Es wird die Erscheinung des erhöhten enzymatischen Histidin-Abbaus im B₁-avitaminotischen Organismus weiter untersucht. Dabei ergibt sich:

1. Parallel zum Verhalten der Histidase und der Arginase findet bei B₁-Avitaminose auch eine Erhöhung der Urocaninasespaltung statt.

2. Entsprechend dem erhöhten Histidasespiegel der Leber ist die Histidin-Ausscheidungsquote nach Belastung bei B₁-Mangel erniedrigt.

3. B₂- und B₆-avitaminotische Ratten zeigen nach Belastung das gleiche Verhalten wie Beri-Beri-Ratten.

4. Die beobachtete Erhöhung des Histidinumsatzes wird als eine Folge der Störung des intermediären Kohlehydrat-Stoffwechsels betrachtet.

5. Eiweissarme oder fettfreie Diät ist ohne Einfluss auf den Histidinabbau in vivo. Desgleichen Vitamin E-Mangel.

Physiologisch-chemisches Institut der
Universität Basel

**178. Etudes sur les matières végétales volatiles XXV¹.
Sur la présence de l'alcool de Matsutake (n-octène-1-ol-(3)) et du
méthyl-1-cyclohexanol-(3) dans l'essence de menthe pouliot
(*Mentha Pulegium* L.)**

par Y. R. Naves.

(9 IX 43)

Nous avons précédemment annoncé la présence du *d*-n-octanol-(3) et de son ester acétique dans l'essence de menthe pouliot².

Au cours du traitement de divers lots d'essence, et particulièrement de lots renfermant de la pipériténone, il arrive que, même au prix de traitements distillatoires attentifs, on ne puisse isoler de la fraction alcoolique p. d'éb. 50—55⁰/2 mm.³), une préparation de n-octanol-(3) convenablement purifiée. Toutefois la distillation répétée des esters acétiques permet d'obtenir entre autres produits l'acétate du *l*-n-octène-1-ol-(3). Après la bromuration en solution chloroform-

¹) XXIVème communication, Helv. **26**, 1181 (1943).

²) Helv. **26**, 1034 (1943). ³) Helv. **26**, 168 (1943).

mique de fractions enrichies en acétate de l'octanol-(3), celui-ci est aisément séparé des dibromures d'acétates alkéniques par distillation.

Récemment, *Bénézet* a annoncé l'extraction de *d*-n-octanol-(3) d'une essence de lavande des Alpes Françaises¹⁾. La valeur du pouvoir rotatoire de l'acétate isolé (-5°) témoigne de l'absence de *d,l*-octanol. Cet auteur a relaté comme preuves d'identité de l'octanol les préparations de l'ester hydrogéo-phtalique p. de f. 65—66°, du naphtyluréthane α , p. de f. 81°, et de l'allophanate p. de f. 167°.

Les p. de f. des deux premiers dérivés correspondent aux observations effectuées par les chimistes de MM. *Schimmel & Cie.* à partir de l'alcool dextrogyre²⁾, le naphtyluréthane de l'alcool racémique ayant p. de f. 54°³⁾.

Bénézet a mentionné avoir effectué deux fois la préparation d'allophanate p. de f. 167° à partir d'essence de lavande, une fois à partir d'essence de menthe japonaise. Cependant, nous avons déjà reconnu que l'allophanate de l'alcool actif a pour p. de f. 182—182,5°⁴⁾, et nous avons préparé celui de l'alcool racémique dont le p. de f. est 155,5—156°; les mélanges 25/75, 50/50, 75/25 (en poids) fondent respectivement entre 164—172°, 154—171°, 153—164°⁵⁾. La triple constatation du p. de f. 167° demeure inexplicable⁶⁾, la technique de préparation de l'allophanate, répétée, ne pouvant être mise en cause⁷⁾.

Le *l*-n-octène-1-ol-(3) isolé de l'essence de menthe pouliot par l'intermédiaire de l'acétate, possède une odeur intense d'humus forestier et de moisissures. Cet alcool a été précédemment obtenu, également sous sa forme lévogyre, de l'essence de feuille de l'hinoki-arisan (*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc. *forma formosana* Hayata (*Cupressineae*)), par *Kafuku*, *Nozoe*, *Hata*⁸⁾ et il fut identifié par *Murahashi*⁹⁾ qui l'avait obtenu d'un champignon eumycète: *Armillaria Matsutake* Ito et Imai (*Agaricaceae*), récolté sur les racines du *Pinus densiflora* Sieb. et Zucc. de la forêt nippone¹⁰⁾. La synthèse de l'alcool actif a été effectuée par *Levene* et *Walti*¹¹⁾ et par *Murahashi*, par l'intermédiaire des phtalates d'octényle et de strychnine.

La présence du n-octène-1-ol-(3) a d'abord été déduite de l'essai olfactif¹²⁾, ensuite de l'hydrogénation du mélange d'alcools. Elle a été

¹⁾ Bl. [5] **10**, 129 (1943); Parfumerie **1**, 156 (1943).

²⁾ Ber. *Schimmel* **1912**, **1**, 100; **1913**, **1**, 81; voy. ég. *Levene*, *Walti*, J. Biol. Chem. **94**, 594 (1931); *Pickard*, *Kenyon*, Soc. **103**, 1944 (1913) ont observé pour p. de f. du phtalate de *d*-octanol-(3): 66—68°, du phtalate de *d,l*-octanol-(3): 62—63°.

³⁾ *Dorough*, *Gresham*, *Malone*, *Reid*, Am. Soc. **63**, 3100 (1941).

⁴⁾ Helv. **26**, 168 (1943).

⁵⁾ Les p. de f. ont été observés après mélange par dissolution dans l'éther, évaporation et broyage, car la fusion dégrade les allophanates.

⁶⁾ D'autant plus que cet auteur fait état de la régénération de l'octanol à partir de l'allophanate décrit.

⁷⁾ *Igolen*, étudiant l'essence de lavandin (Bl. [5] **10**, 221 (1943)) prétend découvrir des constituants cependant déjà décrits (voy. *Naves*, *Angla*, Ann. ch. anal. **23**, 204 (1941); *Naves*, *Fette und Seifen*, **49**, 186 (1942)) et vient de mentionner pour l'allophanate du *d*-éthyl-amyl-carbinol, p. de f. 185°.

⁸⁾ J. chem. Soc. Jap. **6**, 51 (1931).

⁹⁾ Sc. Pap. Inst. phys. Ch. Res. **34**, 155 (1938).

¹⁰⁾ *ibid.* **30**, 263 (1936).

¹¹⁾ J. Biol. Chem. **94**, 593 (1931).

¹²⁾ Cette note olfactive caractérise des fractions d'essences de lavande qui distillent entre 50 et 55°/2 à 3 mm., et spécialement d'essences françaises produites dans le département de la Drôme; elle est détruite par leur acétylation et régénérée par la saponification des acétates. Ces faits témoignent pour la présence possible de cet alcool.

confirmée par l'isolement de l'ester acétique, par la préparation du iodo-4'-diphényl-uréthane (iodo-4'-xényl-uréthane), p. de f. 165—166⁰ (déjà décrit par *Murahashi*), par l'hydrogénation en octanol-(3). Isomérisé par la technique de *Bouis*, le n-octène-1-ol-(3) a livré le n-octène-2-ol-(1).

L'acétate de l'alcool de *Matsutake* était le seul élément éthénodique des fractions d'esters examinées, car leur ozonolyse a donné une proportion d'aldéhyde formique correspondant approximativement à l'insaturation¹). Les fractions d'acétates qui distillent à plus haute température renferment notamment les esters du n-octène-2-ol-(1) et du n-octanol-(1); elles seront décrites dans une autre communication.

Les mélanges d'acétate de n-octanol-(3) et d'acétate de n-octène-1-ol-(3) ont été traités par le brome en solution chloroformique et le traitement du produit bromé en milieu fortement alcalin, en présence de palladium et d'hydrogène²), suivi de l'hydrogénation complète sur Pt(O₂) *Adams*, a livré le n-octanol-(3), sans n-octanol-(1).

Les premières fractions d'acétates saturés distillées contenaient l'ester du méthyl-1-cyclohexanol-(3), répondant vraisemblablement au *l*- α -méthyl-1-cyclohexanol-(3) de *Gough*, *Hunter*, *Kenyon*³). Saponifiées, elles ont donné un mélange de cet alcool et de *d*-n-octanol-(3) et de ce mélange oxydé selon *Beckmann* il a pu être obtenu la *l*-semicarbazone de la *d*-méthyl-1-cyclohexanone-(3).

L'identification de méthylcyclohexanol permet de supposer qu'une partie au moins de la méthylcyclohexanone décollée dans l'essence ne serait pas due à l'hydrolyse de pulégone *post mortem*, mais résulterait de la biosynthèse⁴).

Il a été possible d'éliminer la presque totalité des alcools primaires des fractions alcooliques issues de la boratisation, en les phtalisant dans les conditions où les alcools secondaires ne sont que partiellement estérifiés, l'hydrogénation du mélange d'alcools demeurés libres ne livre plus de n-octanol-(1)⁵).

¹) L'octénol primaire n'a pas été décelé olfactivement parmi les produits de la saponification, alors que son odeur intense de punaise est caractéristique; il constitue un élément olfactif caractéristique de la note de coriandre. Nous l'avons identifié par la préparation de l'allophanate, p. de f. 160—160,5⁰, dans les 2,8% d'alcools séparés par phtalisation d'une essence de graine de coriandre, mélange consistant encore en géranol, alcool n-décylque, bornéol et, peut-être, en alcool dihydro-cuminique. Il constitue sans doute dans cette essence un vestige des périodes préflorale et florale au cours desquelles la plante renferme abondamment diverses alkyl-acroléines (voy. plus loin). La même odeur caractérise la fraction phtalisable des alcools de l'essence de feuille de shiu (Ho-sho ou camphrier odorant).

²) Cfr. *Busch*, *Stöve*, B. **40**, 1064 (1910), Z. angew. Ch. **38**, 519 (1925), **47**, 536 (1934); *Bohnsack*, B. **74**, 1577 (1941).

³) Soc. **1926**, 2052 (*l*-trans-méthyl-1-cyclohexanol-(3)).

⁴) Cfr. *Helv.* **26**, 162, note 8 (1943).

⁵) Il n'existe pas de technique parfaitement sélective à l'égard des alcools primaires: Cfr. *Levene*, *Walti*, J. Biol. Chem. **94**, 594 (1931); *Glichitch*, *Naves*, Parfums France **11**, 239 (1933); *Striegler*, Inaug. Diss., 14, Leipzig 1936; *Naves*, *Grampoloff*, *Helv.* **25**, 1510

L'essence de menthe pouliot est particulièrement remarquable du fait de l'accumulation de ces divers alcools en C₈.

On peut tenter d'expliquer la coexistence des constituants oxygénés terpéniques et hydro-terpéniques dans diverses essences de labiées comme résultant de l'oxydation des groupes CH₃ et CH₂ jouxtant les chaînons oléfiniques¹). On peut admettre parallèlement l'oxydation d'octènes ou de produits renfermant un chaînon octénylique. L'acide caprylique libre ou estérifié a été rencontré dans l'essence de pouliot d'Amérique²) et dans l'essence de *Blumea Malcomii* Hook³) dont les compositions peuvent être encadrées par les hypothèses de l'oxydation α.

Toutefois d'autres explications sont vraisemblables. L'alcool octylique, l'aldéhyde octylique et plus encore l'acide caprylique ont été rencontrés dans les végétaux les plus divers.

Sörensen et Stene⁴) ont attiré l'attention sur une filiation possible entre les acides gras et des esters fortement insaturés tels que l'ester de l'essence de *Lachnophyllum gossypinum* Bge.⁵) (n-décène-2-diyne-4,6-oate de méthyle), l'ester de *Matricaria inodora* L. (n-décadiène-2,8-diyne-4,6-oate de méthyle⁶), également avec les isobutylamides de déca-diénoïques vraisemblablement stéréoisomères (le spilanthol de diverses *Spilanthes*⁷), la pelletorine de l'*Anthemis Pyrethrum* L.⁸), avec la protoanémone de diverses renoncles⁹) et dans le même esprit on peut nommer encore : la lactone du sorbier¹⁰) et même les acides érucique, brassidique, linoléique, oléique, etc.

L'α,β-hexénal a été rencontré fréquemment chez les végétaux, et assez souvent d'autres alkyl-acroléines, entre autres l'octène-2-al-(1)¹¹), le décène-2-al-(1)¹¹)¹²), le dodécène-2-al-(1)¹¹)¹³), ainsi que des alcools apparentés. Toutefois les théories qui voudraient expliquer la formation de ces produits à partir des sucres ou par l'aldolisation progressive, évoquées et révisées par Delaby et Guillot-Allègre¹⁴), ne peuvent être conciliées avec l'existence du nonadiène-2,6-al-(1) et du nonadiénol dans les violettes¹⁵), le concombre¹⁶) et non plus avec celle des acides non saturés mentionnés précédemment.

(1942); Naves, Helv. **26**, 168 (1943). Les séparations « quantitatives » d'alcools effectuées par Glichitch (Parfums France **3**, 128 (1925) définissant le cinnamol, le foliol, le combanol, alcools sesquiterpéniques respectivement primaire, secondaire, tertiaire, sont certainement erronées. La tritylation attaque elle aussi, à la fois, les alcools primaires et les alcools secondaires (Cfr. Helferich et coll., par Helferich, Z. angew. Ch. **41**, 871 (1931); Josephson, A. **472**, 233 (1929), **493**, 174 (1932); Hockett, Hudson, Am. Soc. **53**, 4456 (1931); **56**, 954 (1934); Verkade, van der Lee, Meerburg, R. **56**, 613 (1937); Verkade, Fette u. Seifen, **45**, 464 (1938); Hockett, Fletcher, Ames, Soc. **1941**, 2516).

¹) Naves, Techn. Ind. und Schw. Ch. Z. **25**, 203 (1942). Cette explication approfondit une hypothèse formulée par Wienhaus: Z. angew. Ch. **41**, 617 (1928).

²) ou *Hedoma pulegioides* (L) Pers.: Barrowcliff, Soc. **91**, 875 (1907).

³) Simonsen, Rau, Soc. **121**, 876 (1922).

⁴) A. **549**, 86 (1941).

⁵) Williams, Smirnow, Golimow, J. Chim., Ser. A. **5**, 1195 (1935).

⁶) Sörensen, Stene, loc. cit.

⁷) Voy. Asano, Komatsu, B. **65**, 1602 (1932).

⁸) Gulland, Hopton, Soc. **1930**, 6.

⁹) Enollactone de l'acide acétylacrylique: Asahina, Fujita, Acta Phytochimica **1**, 1 (1922).

¹⁰) Kuhn, Jerdel, B. **76**, 413 (1943).

¹¹) Dans l'essence d'*Achras Walang* Valet: van Romburgh, R. **57**, 494 (1938).

¹²) Dans l'essence de coriandre fleuri: Carlblom, J. pr. [2] **144**, 225 (1936).

¹³) Dans l'essence d'*Eryngium foetidum* L.: Koolhaas, R. **51**, 460 (1932).

¹⁴) Bl. [4] **53**, 315 (1933); Delaby, Bl. [5] **3**, 2377 (1936).

¹⁵) Ruzicka, Schinz, Helv. **17**, 1602 (1934); ég. Späth, Keszler, B. **67**, 1496 (1934); Ruzicka, Schinz, Helv. **18**, 381 (1935); Ruzicka, C. r. 17ème Congr. Chim. Ind., Comm. N° 140, Paris (1937).

¹⁶) Takei, Ono, J. agr. chem. Soc. Jap. **15**, 20 (1939).

Aucune de ces hypothèses n'est assez bien fondée pour que nous l'appliquions de préférence à l'explication de la présence des dérivés octyliques. En considérant des transformations réalisées *in vitro*, on peut envisager comme progéniteur le plus vraisemblable le *l*-octène-1-ol-(3), et en faire dériver le *d*-octanol-(3), l'octène-2-ol-(1) et l'octanol-(1).

A cet enchaînement on peut comparer les alcools aliphatiques décelés dans l'essence de fenouil amer (*Phellandrium aquaticum* L.) par *Wienhaus, Striegler*¹⁾, représentés par le *l*-*n*-nonène-1-ol-(3) (*ex androl*), très vraisemblablement par le *n*-nonène-2-ol-(1)²⁾, le *n*-undécène-4-ol-(3), peut-être par le *n*-nonadiène-2,6-ol-(1), et accompagnés de *d*-isopropyl-4-cyclohexène-2-ol-(1) (*cryptol*) et de *cryptone*³⁾.

Etant donné que les octénols semblent accompagner la pipériténone, il convient de lier la présence de ces produits aux conditions biologiques qui restreignent l'importance des réactions de résinification et d'hydrogénation. Ainsi la vraisemblance des réactions octanols → octénols est-elle restreinte au même degré que celle des réactions menthone, isomenthone → pulégone, pipéritone → pipériténone, isopipériténone.

Partie expérimentale.

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

Les p. de f. et les p. d'éb./760 mm. sont corrigés. δ représente la valeur $\left(\frac{n_D^{20} - n_D^{25}}{d}\right) \times 10^4$.

Mélange d'alcools. La fraction alcoolique mise en œuvre provenait de la distillation systématique industrielle d'un lot d'essence d'origine ibérique. Elle représentait 1,1% du lot. 2500 gr. ont été utilisés et boratisés de la manière usuelle par l'acide borique. Il a été obtenu 1533 gr. d'alcools qui ont été repris par distillation systématique dans une colonne à ruissellement et les fractions isolées avaient pour caractères:

p. d'éb. = 52—54°/2,3 mm.; $d_4^{20} = 0,8282$ à $0,8335$; $n_D^{20} = 1,4304$ à $1,4326$; $\delta = 94$ à 96 .

Hydrogénation en n-octanol-(3) et n-octanol-(1). 10 gr. du mélange ont été agités dans l'hydrogène, en présence de 3,5 gr. Pt(O₂) *Adams* moyennement actif et de 40 cm³ d'acide acétique 90%, à 60°. Il a été absorbé 810 cm³ H₂ (26°; 728 mm.). 5 gr. de produit ont été traités par 8 gr. d'anhydride phtalique et 12 cm³ de pyridine durant 12 h. à 23—26°. La fraction non estérifiée (1,85 gr.) a donné l'allophanate du *n*-octanol-(3), p. de f. 182—182,5° (essai de mélange). Après un essai infructueux de séparation des phtalates, ceux-ci ont été saponifiés et les alcools obtenus transformés en allophanates. Par cristallisations dans l'alcool méthylique ont été séparés l'allophanate de *n*-octanol-(3), p. de f. 182—182,5°, poudre microcristalline grasse et l'allophanate de *n*-octanol-(1), p. de f. 157,5—158°, en petites aiguilles soyeuses (essais de mélange).

¹⁾ *Striegler*, Inaug. Diss. Leipzig, 1935. Ce mélange a été décrit précédemment comme constitué d'*androl* regardé comme C₁₀H₂₀O primaire et de citronellol (*Presting*, Diss. Leipzig, 1930).

²⁾ La question de l'isomérisation de vinyl-*n*-alcoyl-carbinols au cours de l'acétylation et de la boratisation, soulevée par *Striegler*, sera tranchée dans une prochaine communication.

³⁾ Reconnue comme *d*-*cryptone* partiellement racémisée (*Berry, Macbeth, Swanson*, Soc. 1937, 1448; *Macbeth, Winzor*, Soc. 1939, 265).

10 gr. de mélange non hydrogéné ont été traités par 15 gr. d'anhydride phtalique et 25 cm³ de pyridine durant 16 h. à 22—24°. La fraction non-estérifiée (6,7 gr.) a été hydrogénée comme ci-dessus, absorbant 585 cm³ H₂ (25°; 732 mm.). L'allophanate brut préparé par l'action de chlorure d'allophanyle sur le produit hydrogéné avait p. de f. 178—179°, et après une seule cristallisation dans l'alcool méthylique: 182—182,5°.

Esters acétiques. 1044 gr. du mélange d'alcools ont été acétylés par une ébullition de 2 h. au contact de 2088 gr. d'anhydride acétique, donnant 1385 gr. d'esters d'indice 326.

La distillation fractionnée systématique a été entreprise avec une colonne à ruissellement de 80 cm. de hauteur active, sous la pression de 1,6 à 1,8 mm. et poussée dans une colonne *Widmer* de 45 tores.

Acétate de n-octène-1-ol-(3). Il a été isolé 55 gr. de produit bien défini, d'odeur herbacée et fugace, ayant pour caractères:

p. d'éb. = 56—57°/3,3 mm.; 192—192,2°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8673$; $n_D^{20} = 1,42238$; $n_D^{20} = 1,42484$; $n_F^{20} = 1,43082$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 84,4$; $\delta = 97,3$; $RM_D = 50,15$ (calculée = 49,565); $EM_D = 0,585$; $M \times n_D^{20} = 243,02$ (calculé = 242,80); I. esters = 327,0 (calculé = 329,1).

2,910 mgr. de subst. ont donné 7,510 mgr. CO₂ et 2,820 mgr. H₂O

$C_{10}H_{18}O_2$	Calculé C 70,53	H 10,66%
	Trouvé „ 70,38	„ 10,84%

L'ozonolyse effectuée suivant la technique classique de *Doewre* a indiqué 89 et 93 % de groupement méthylène terminal.

Acétate de n-octanol-(3)¹⁾. 20 gr. d'acétate de n-octène-1-ol-(3) ont été agités dans l'hydrogène à 60°, en présence de 9,5 gr. de Pt(O₂) *Adams* et de 50 cm³ d'acide acétique. Il a été absorbé en 35 min. 3015 cm³ H₂ (23°; 732 mm.) dont 50 % en 7,4 min., 75 % en 11,3 min., 90 % en 14 min. (théorique = 2950 cm³). Les caractères du produit d'hydrogénation sont ceux de l'acétate de n-octanol-(3)²⁾:

p. d'éb. = 56—56,5°/3,15 mm.; 191—191,5°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8641$; $n_D^{20} = 1,41326$; $n_D^{20} = 1,41519$; $n_F^{20} = 1,41994$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 66,8$; $\alpha_D = -4,61^\circ$, I. esters = 324,0.

2 gr. ont été saponifiés et l'alcool a été identifié par la préparation de l'allophanate p. de f. 182—182,5° (essai de mélange).

n-octène-1-ol-(3). 30 gr. d'acétate ont été saponifiés par ébullition de 2 h. en présence de 26 gr. de lessive de potasse à 50 % et de 100 cm³ d'alcool. Il a été obtenu 22,6 gr. d'octénol, d'odeur caractéristique, de goût douceâtre, sucré:

¹⁾ Le p. d'éb./728 mm. mentionné *Helv.* **26**, 1036 (1943) est celui du n-octanol-(3) répété par erreur. Remplacer 176—176,5° par 190—190,5°.

²⁾ *Naves*, *Helv.* **26**, 1036 (1943).

p. d'éb. = 53°/3,5 mm.; 175—175,2°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8383$; $n_D^{20} = 1,43428$; $n_D^{20} = 1,43675$; $n_F^{20} = 1,44273$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 84,5$; $\delta = 100,8$; $RM_D = 40,02$ (calculée = 40,20); $M \times n_D^{20} = 184,1$ (calculé = 184,77); $\alpha_D = -15,25^0$ 1).

3,410 mgr. de subst. ont donné 9,395 mgr. CO₂ et 3,850 mgr. H₂O

C ₈ H ₁₆ O	Calculé C 75,27	H 12,44%
	Trouvé „ 75,14	„ 12,63%

L'iodo-4'-xényl-uréthane a été obtenu en chauffant 1 h. à reflux 0,65 gr. d'alcool avec 1,70 gr. d'isocyanate d'iodo-4'-diphényle²). Il a été recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, son p. de f. = 165 à 166°³).

*Octène-2-ol-(1)*⁴). 15 gr. d'octène-1-ol-(3) et 5 gr. de pyridine ont été additionnés à 45°, en agitant, en l'espace de 1 h., de 12,5 gr. de tribromure de phosphore. Après une nouvelle heure d'agitation, précipitation sur glace, reprise par l'éther, lavages, etc., il a été obtenu 16,5 gr. de bromure distillé, à peu près pur:

p. d'éb. = 58—59°/1,5 mm.; $d_4^{20} = 1,1211$, $n_D^{20} = 1,47260$

2,430 mgr. de subst. ont donné 2,380 mgr. AgBr		
C ₈ H ₁₅ Br	Calculé Br 41,84	Trouvé Br 41,68%

14 gr. de bromure ont été coulés goutte à goutte dans le mélange bouillant de 50 gr. d'anhydride acétique et de 12 gr. d'acétate de sodium sec et l'ébullition a été poursuivie durant ½ h. Il a été obtenu 11,2 gr. d'acétate, liquide mobile, à odeur vive et fugace, géraniacée, résédacée⁵):

p. d'éb. = 73—74°/3,2 mm.; 209—209,4°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8876$; $n_D^{20} = 1,43138$; $n_D^{20} = 1,43390$; $n_F^{20} = 1,44001$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 86,3$; $\delta = 97,2$; $RM_D = 49,91$ (calculée = 49,56); $M \times n_D^{20} = 243,96$ (calculé = 242,80); $\alpha_D = \text{nul}$; I. ester = 331,5 (calculé = 329,1).

3,700 mgr. de subst. ont donné 9,590 mgr. CO₂ et 3,520 mgr. H₂O.

C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Calculé C 70,53	H 10,66%
	Trouvé „ 70,69	„ 10,64%

¹) Grédy (Bl. [5] **3**, 1093 (1936)) indique pour l'alcool racémique: p. d'éb. = 70—74°/15 mm.; $d_4^{21} = 0,839$; $n_D^{22,5} = 1,4379$. L'alcool actif a été décrit par Kafuku, Nozoe, Hata (loc. cit.): $d_4^{30} = 0,8454$; $n_D^{30} = 1,4441$; $\alpha_D^{30} = -10,62^0$; par Murahashi (loc. cit.): $[\alpha]_D^{17} = -13,1^0$ (alcool; c = 7); par Levene, Walli (loc. cit.): $\alpha_D^{24} = -17,1^0$ (homogène); $[\alpha]_D^{27} = -18,43^0$ (alcool; c = 8,68); par Levene, Rothen (J. Chem. Physics **5**, 980 (1937)): $d_4^{25} = 0,8324$; $n_D^{25} = 1,4346$.

²) Réactif préparé selon *Sin'iti Kawai*, Sci. pap. Inst. phys. chem. Res. **13**, 260 (1930), à partir de iodo-4'-amino-4-diphényle (*Gelmo*, B. **39**, 4179 (1906); *Angeletti, Gatti, G.* **58**, 630 (1928)).

³) *Murahashi* (loc. cit.) indique 165,5—166°.

⁴) Cfr. *Delaby*, Ann. Chim. [9] **19**, 278 (1923); Thèse Sc., Paris, 1923; *Bouis*, Ann. Chim. [10] **9**, 410 (1928); *Prévost*, Ann. Chim. [10] **10**, 147 (1928); *Grédy*, Bl. [5] **3**, 1093 (1936).

⁵) *Grédy* (loc. cit.): acétate trans: p. d'éb. = 95,5—96°/14 mm.; $d_4^{21,4} = 0,886$; $n_D^{21} = 1,4348$; acétate cis: p. d'éb. = 91,5—92°/10 mm.; $d_4^{22} = 0,888$; $n_D^{22} = 1,4330$.

8 gr. d'acétate ont été saponifiés par la potasse alcoolique 0,5-n. Il a été obtenu 5,75 gr. d'alcool à odeur de punaise écrasée et de coriandre, à goût douceâtre¹⁾.

p. d'éb. = 96,5—97°/18 mm.; 195,5—195,7°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8432$; $n_D^{20} = 1,44326$; $n_D^{20} = 1,44593$; $n_F^{20} = 1,45242$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 91,6$; $\delta = 108,6$; $RM_D = 40,50$ (calculée = 40,20); $M \times n_D^{20} = 185,25$ (calculé = 184,77).

3,485 mgr. de subst. ont donné 9,590 mgr. CO₂ et 3,975 mgr. H₂O

C ₈ H ₁₆ O	Calculé C 75,27	H 12,44%
	Trouvé ,, 75,05	,, 12,76%

Par action du chlorure d'allophanyle puis cristallisations dans l'alcool éthylique 95 % il a été obtenu un allophanate en aiguilles soyeuses, p. de f. 160—160,5°, accompagné d'une proportion faible d'un mélange plus soluble d'allophanates en poudre grenue p. de f. 136—139°, renfermant vraisemblablement l'allophanate de l'alcool stéréoisomère.

3,715 mgr. de prod. p. de f. 160—160,5° ont donné 7,610 mgr. CO₂ et 2,850 mgr. H₂O

3,720 mgr. de prod. p. de f. 136—139° ont donné 7,665 mgr. CO₂ et 2,802 mgr. H₂O

3,890 mgr. de prod. p. de f. 160—160,5° ont donné 0,456 cm³ N₂ (25°; 732 mm.)

3,670 mgr. de prod. p. de f. 136—139° ont donné 0,431 cm³ N₂ (21°; 728 mm.)

C ₁₀ H ₁₈ O ₃ N ₂	Calculé C 56,03	H 8,47	N 13,08%
	Trouvé ,, 55,87; 56,16	,, 8,58; 8,48	,, 12,95; 13,06%

Isolement d'acétate de n-octanol-(3). 102 gr. des fractions d'acétates accompagnant l'acétate d'octène-1-ol-(3) et renfermant d'après l'ozonolyse 28 gr. de cet ester ont été traités entre 0° et 5°, en présence de 1000 gr. de chloroforme, par le brome. Il a été absorbé 29 gr. de cet élément et obtenu, après distillations, 28 gr. d'ester acétique dibromé et 57 gr. d'acétates C₁₀H₂₀O₂. La redistillation de ceux-ci a donné 27 gr. d'acétate de n-octanol-(3), identifié par ses caractères physiques. Celle des esters bromés a livré 11,5 gr. d'acétate du dibromo-1,2-octanol-(3), liquide incolore à odeur agressive:

p. d'éb. = 129—130°/3,2 mm.; $d_4^{20} = 1,4487$; $n_C^{20} = 1,48548$; $n_D^{20} = 1,48832$; $n_F^{20} = 1,49522$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 97,4$; $\delta = 67,2$; $RM_D = 65,65$ (calculée = 65,56).

2,300 mgr. de subst. ont donné 2,610 mgr. AgBr

C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Br ₂	Calculé Br 48,44	Trouvé Br 48,29%
--	------------------	------------------

Identification de méthyl-1-cyclohexanol-(3). Les premières fractions d'acétates bruts distillées, précédant celles qui contenaient l'acétate d'octène-1-ol-(3), renfermaient des acétates de poids moléculaires inférieurs à celui des acétates d'octyle. Les mieux différenciées avaient pour caractères:

p. d'éb. = 54—56°/2,4 mm.; $d_4^{20} = 0,9221$ à 0,9208; $n_D^{20} 1,43176$ à 1,43084; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 73$ à 71,4; $\alpha_D = -13,70^\circ$ à $-12,95^\circ$; I. esters = 342 à 335.

¹⁾ Grédy (loc. cit.): alcool trans: p. d'éb. = 98°/21 mm.; $d_4^{21} = 0,840$; $n_D^{21} = 1,4437$; alcool cis: p. d'éb. = 89°/11 mm.; $d_4^{22} = 0,847$; $n_D^{22} = 1,4450$.

Les alcools libérés par saponification n'ont pu être séparés par distillation.

p. d'éb. = 61—62°/5,6 mm.; $d_4^{20} = 0,888$ à $0,885$; $n_D^{20} = 1,4474$ à $1,4461$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 77$ à 76 ; $\alpha_D = -2,04^0$ à $-1,10^0$ 1).

20 gr. ont été traités à 45—60° par un excès de réactif de *Beckmann* (30,8 gr. de dichromate de potassium; 41,6 gr. d'acide sulfurique; 140 cm³ d'eau) et il a été obtenu 16,8 gr. de cétones. Après traitement par l'acétate de semicarbazide, cristallisations dans le dioxane, puis dans l'alcool méthylique, il a été obtenu 9,5 gr. de feuillets nacrés de *l*-semicarbazone de *d*-méthyl-1-cyclohexanone-(3), p. de f. 178—178,5° (essai de mélange); $[\alpha]_D^{27} = -38,18^0$ (acide acétique; $c = 8,016$). La cétone régénérée par l'hydrolyse oxalique avait pour caractères:

p. d'éb. = 167,2—167,5°/732,5 mm.; $d_4^{20} = 0,9144$; $n_C^{20} = 1,44352$; $n_D^{20} = 1,44591$; $n_F^{20} = 1,45172$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 82,0$; $\delta = 89,8$; $RM_D = 32,69$ (calculée = 32,33); $M \times n_D^{20} = 162,10$ (calculé = 162,53); $[\alpha]_D^{26} = +12,88^0$.

Passage de l'acétate de dibromo-octyle à l'octanol-(3). 10 cm³ de solution à 1% de chlorure de palladium ont été traités par l'hydrogène. Après addition de 5 gr. d'acétate dibromé et de 75 cm³ de solution hydro-alcoolique de potasse à 10% et agitation à la température du laboratoire, il a été absorbé 515 cm³ H₂ (29°; 733 mm.) (théorique 773 cm³). Le produit brut isolé (1,98 gr.), exempt de brome (essai de *Beilstein*), a été traité à 60° par H₂ en présence de 1 gr. Pt(O₂) *Adams*, et de 10 cm³ d'acide acétique 90%. Il a été absorbé 211 cm³ H₂ (31°; 731 mm.). Le produit a donné 1,1 gr. d'allophanate du *n*-octanol-(3), p. de f. 182—182,5° (essai de mélange).

d,l-*n*-octanol-(3) et allophanate. Le *d,l*-*n*-octanol-(3) a été préparé par la technique usuelle, par introduction de 58 gr. de propanal dans la solution de 1 mol. de chlorure de *n*-amyl-magnésium dans 300 cm³ d'éther. L'alcool obtenu (rendement 78% par rapport au propanal) avait pour caractères²⁾:

p. d'éb. = 53—54°/2,4 mm.; 177—177,5°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8258$; $n_C^{20} = 1,45208$; $n_D^{20} = 1,42725$; $n_F^{20} = 1,43250$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 74,2$; $\delta = 89,8$; $RM_D = 40,49$ (calculée = 40,67),

1) *Gough, Hunter, Kenyon* (Soc. 1926, 2070) ont indiqué pour le *l*-trans-méthyl-1-cyclohexanol-(3): $d_4^{20} = 0,9143$; $\alpha_D = -5,17^0$ (acétate: $d_4^{20} = 0,9511$; $\alpha_D = -10,83^0$); *Godchot, Cauquil* (C. r. 198, 664 (1934)): $d_4^{16} = 0,9201$; $n_D^{16} = 1,4589$; $[\alpha]_D = -4,06^0$; *Gillespie, Macbeth, Mills* (Soc. 1940, 282); $d_4^{30} = 0,9072$; $n_D^{20} = 1,4574$; $[\alpha]_D^{16} = -4,28^0$.

2) *Dorough, Gresham, Malone, Reid*, Am. Soc. 63, 3100 (1941) indiquent: p. d'éb. = 75,9°/20 mm.; 173°/760 mm.; $d_4^{25} = 0,8169$; $n_D^{25} = 1,4209$; $RM_D = 40,41$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 77$.

L'allophanate a été préparé au moyen de chlorure d'allophanyle de la manière habituelle. Après recristallisation dans l'alcool 70 %, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline molle, p. de f. 155,5—156°.

3,240 mgr. de subst. ont donné 6,610 mgr. CO₂ et 2,600 mgr. H₂O
 4,260 mgr. de subst. ont donné 0,510 cm³ N₂ (26,5°; 734 mm.)

C ₁₀ H ₂₀ O ₃ N ₂	Calculé C 55,51	H 9,24	N 12,96%
	Trouvé „ 55,64	„ 8,98	„ 13,18%

*Allophanate du d-n-octanol-(3) au moyen de chlorure d'allophanyle en présence de pyridine*¹⁾. 0,5 gr. d'octanol, 0,3 gr. de pyridine et 10 cm³ de benzène mélangés ont été ajoutés à 1 gr. de chlorure d'allophanyle pulvérisé surmonté de 10 cm³ de benzène. Après repos de 12 h. à l'abri de l'humidité, le produit a été repris par l'eau chaude, le benzène évaporé et le résidu cristallisé dans l'alcool 70% puis dans l'alcool méthylique. Brut il a p. de f. 177—179°, recristallisé 182—182,5°.

RÉSUMÉ.

Divers lots d'essence de menthe pouliot d'origine ibérique, renfermant de la pipériténone et du n-octanol-(3), contiennent aussi des octénols. Dans l'un de ces lots ont été identifiés le *d*-n-octanol-(3), le *l*-n-octène-1-ol-(3), le méthyl-1-cyclohexanol-(3), à côté d'alcools qui seront étudiés dans une autre communication.

L'allophanate du n-octanol-(3) actif a p. de f. 182—182,5° ainsi que nous l'avons dit dans *Helv.* **26**, 168 (1943) et non 167° comme il a été annoncé concurremment.

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

¹⁾ Cfr. *Leboucq*, Thèse Pharmacie, Paris (1930); *Daltroff*, *Ann. Ch.* [11] **14**, 244, 227 (1940).