

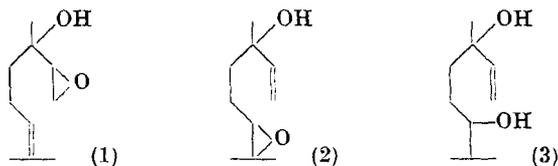
158. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXV¹⁾.
 Sur la constitution du soi-disant „linaloloxyle“ (époxylynalol)

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(25 I 44)²⁾

Les chimistes de la Maison *Schimmel & Cie.* ont isolé, en 1908, des essences de linalol du Mexique et de bois de rose de Cayenne, un époxyde du linalol $C_{10}H_{18}O_2$ (formule 1 supposée)³⁾, identique au produit obtenu par *Prileshajew*⁴⁾, par la réaction de l'acide perbenzoïque sur le linalol.

La formule proposée ne correspond pas à la réalité. La fixation d'oxygène peroxydique se fait sur la liaison éthénoidique la plus malaisément hydrogénable, conformément à la règle usuelle⁵⁾ (formule 2).



Nous avons préparé l'époxylynalol en traitant l'alcool soit par l'acide perbenzoïque, selon *Prileshajew*, soit par l'acide monoperoxyphthalique. Les caractères du produit obtenu sont en tous points très proches de ceux relatés par les chimistes de MM. *Schimmel & Cie.*

La réduction de l'époxylynalol au moyen de sodium et d'alcool a conduit au diméthyl-2,6-octène-7-diol-(3,6) (formule 3), la coupure de l'anneau époxydique se produisant, en accord avec les observations usuelles, auprès de l'atome de carbone le plus substitué. Les caractères de ce glycol sont voisins de ceux du diméthyl-2,6-octène-2-diol-(6,8) préparé par *Pfau* et *Plattner*⁶⁾, par *Ruzicka* et *Roethlisberger*⁷⁾, par *Seidel* et *Schinz*⁸⁾.

Par l'action de l'anhydride phtalique, ce glycol se révèle secondaire-tertiaire⁹⁾. Sa formation est accompagnée de celle d'un oxyde

¹⁾ XXXIVe Communication: *Helv.* **28**, 1220 (1945).

²⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie. S.A.*, le 4 sept. 1945.

³⁾ *Ber. Schimmel*, Okt. 1908, 80.

⁴⁾ *B.* **42**, 4913 (1909).

⁵⁾ Cfr. *Meerwein, Ogait, Prang, Serini*, *J. pr. [2]* **113**, 9 (1926); hydrogénation: *Dupont, Desreux, Dulou*, *Bl. [5]* **4**, 2021 (1937).

⁶⁾ *Helv.* **15**, 1250 (1932).

⁷⁾ *Helv.* **18**, 439 (1935).

⁸⁾ *Helv.* **25**, 1576 (1942).

⁹⁾ Cfr. *Helv.* **26**, 1994 (1943).

furannique ou pyranique $C_{10}H_{20}O_2$, dont l'étude a été provisoirement délaissée. L'ozonolyse de l'époxylinolol met en évidence la présence d'un groupement méthylène terminal dont la présence n'est expliquée que par la formule 2. Il existe en effet une forte probabilité de la formule β du linalol¹).

Enfin, la spectrographie *Raman* indique que la liaison éthénoïdique de l'époxylinolol est celle située en α, β de la fonction alcool du linalol (fréquence 1634 cm^{-1}). Les effets d'origine peroxydique sont vraisemblablement traduits par les fréquences $1273, 1282 \text{ cm}^{-1}$, très intenses malgré l'attache tertiaire de l'un des atomes de carbone peroxydiques²).

Partie expérimentale.

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

δ représente la dispersion spécifique de la réfraction dans l'intervalle F—C, à la puissance 10^4 .

Préparation de l'époxylinolol au moyen d'acide mono-perphtalique. Cet acide a été préparé suivant les indications de *Böhme*³). Le linalol provenait d'essence de bois de rose de Guyane, il a été purifié par la boratisation d'échange⁴). Il a été utilisé 110% de la théorie d'oxygène peroxydique, en solution éthérée à 1%, entre 0 et 5°. Le linalol a été introduit en l'espace de 1 heure. Après 18 h. de contact, l'acide mono-perphtalique avait disparu. Le produit brut a été fractionné par distillation.

Epoxylinolol. A partir de 235 gr. de linalol il a été obtenu 214 gr. d'époxylinolol, liquide incolore, mobile, à odeur de bornéol et de fenchol.

3,450 mgr. de subst. ont donné 8,900 mgr. CO_2 et 3,330 mgr. H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$ Calculé C 70,53 H 10,665%

Trouvé ,, 70,36 ,, 10,80 %

p. d'éb. = $53-53,5^0/3,5 \text{ mm.}$; $d_4^{20} = 0,9439$; $n_D^{20} = 1,44978$; $n_D^{20} = 1,45225$;

$n_F^{20} = 1,45823$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 84,5$; $\delta = 89,5$; $\frac{(n_F - n_C)}{n_C - 1} \times 10^4 = 187,6$; $RM_D = 48,65$

(Calculée = 48,88, avec $O = 1,643^5$); $M \times n_D^{20} = 247,08$ (Calculé = 248,34); $[\alpha]_D = -5,85^0$; $[\alpha]_D = -4,01^0$ (alcool éthylique, $c = 20$); $-6,93^0$ (alcool benzylique, $c = 20$); $-5,23^0$ (cyclohexane, $c = 20$); $\gamma_{20} = 27,53 \text{ dyn/cm.}$; $\gamma_{60} = 24,39 \text{ dyn/cm.}$ ($d_4^{60} = 0,9283$); d'où parachors = 412,9 et 410,3 (Calculé [*Sugden*] = 419,0); énergie superficielle moléculaire = 878,5 et 787,0 ergs/cm. d'où k (*Eötvös*) = 2,28; viscosités: dynamique = 6,242 centipoises; cinématique = 6,613 centistokes, à 20^0 ; constante diélectrique ϵ $24,7^0 = 5,78$, d'où μ , suivant *Böttcher* = 2,12 debyes.

Spectre Raman. 267 (3), 302 (3), 337 (3), 410 (3), 434 (3), 484 (4), 545 (24), 669 (3), 782 (16), 844 (4), 884 (2), 922 (6), 979 (4), 999 (5), 1043 (4), 1083 (4), 1120 (2), 1184 (12), 1219 (3), 1249 (3), 1273 (9), 1282 (9), 1302 (2), 1358 (1), 1400 (5), 1438 (14), 1477 (3), 1500 (2), 1532 (2), 1579 (4), 1634 (20), 2857 (16), 2914 (16), 2964 (25), 3032 (6).

¹) *Dupont, Desreux, Dulou*, loc. cit.

²) Cfr. *Lespieau, Gredy*, Bl. [4] 53, 771 (1933), ég. *Kohlrausch, Reitz*, Proc. Indian Acad. Sc. [A] 8, 255 (1938); *Linnett, Avery*, J. chem. Physics, 6, 692 (1938); *Ballaus, Wagner*, Z. physikal. Ch. [B] 45, 272 (1940).

³) B. 70, 379 (1937); *Organic Syntheses* 20, 70, New-York, London (1940).

⁴) *Kaufmann*, Br. fr. 702 154 (1930).

⁵) *Pummerer, Reindel*, B. 66, 336 (1933) admettent pour exaltation d'époxydes $E\Sigma = 0,35$.

Acétate de l'époxylinolol. 30 gr. d'époxyde et 60 cm³ d'anhydride acétique ont été chauffés 2 heures à reflux. L'acétate obtenu est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle celles des acétates de bornyle et de fenchyle.

3,335 mgr. subst. ont donné 8,320 mgr. CO₂ et 2,900 mgr. H₂O.

C₁₂H₂₀O₃ Calculé C 67,87 H 9,50%
 Trouvé ,, 67,63 ,, 9,67%

(p. d'éb. = 86—87°/4,2 mm.; d₄²⁰ = 0,9749; n_D²⁰ = 1,44432; n_C²⁰ = 1,44672; n_F²⁰ = 1,45253; (n_F—n_C) × 10⁴ = 82,1; δ = 84,2; (n_F—n_C) × 10⁴/n_C—1 = 184,8; RM_D = 58,11 (Calculée = 58,24); M × n_D²⁰ = 306,93 (Calculé = 306,37); [α]_D = —5,96°; [α]_D = —3,06° (alcool, c = 20); —3,49° (alcool benzylique, c = 20); —6,13° (cyclohexane, c = 20); γ₂₀ = 28,23 dyn/cm.; γ₆₀ = 24,43 dyn/cm. (d₄⁶⁰ = 0,9432), d'où parachors = 501,6 et 500,1 (calculé [Sugden] = 506,0).

La saponification de cet ester est malaisée. 1 gr. traité par 115% de la quantité calculée de potasse (alcool, 0,5 n.), à reflux, durant 30 minutes a consommé 85,6% de réactif, par 200%, à reflux, en 4 heures, 94,6%. En présence de 200% de potasse en solution n-butylique, à reflux, en 4 heures, la consommation d'alcali a atteint 103%.

Produit secondaire isomère de l'époxyde de linalol. Les fractions de produit brut qui distillent après l'époxylinolol, p. d'éb. = 80—82°/4 mm., se sont solidifiées à la température du laboratoire; recristallisées dans le pentane elles ont p. de f. = 97,5—98° (corr.), pèsent 30,3 gr. et se présentent en un feutre léger d'aiguilles incolores.

3,810 mgr. subst. ont donné 9,830 mgr. CO₂ et 3,560 mgr. H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Calculé C 70,53 H 10,665%
 Trouvé ,, 70,36 ,, 10,45 %

Ozonolyse de l'époxylinolol. Pratiquée suivant Dœuvre¹⁾, elle a conduit à 54% d'aldéhyde formique, et le linalol, traité identiquement, a livré 52% de ce produit, chiffre qui confirme les indications de cet auteur.

Combinaison hexacyanoferrique(II)²⁾ de l'époxylinolol. 1,5 gr. d'époxylinolol ont été ajoutés sous agitation à la solution limpide de 4,25 gr. d'hexacyanoferrate(II) de potassium dans 20 cm³ d'eau additionnée de 50 cm³ d'acide chlorhydrique au dixième. Le précipité blanc essoré, lavé à l'acide chlorhydrique dilué, a été séché à la température du laboratoire, au vide, d'abord sur silicagel, ensuite sur chaux sodée. La poudre blanche résultante est aisément décomposée par les alcalis dilués et régénère l'époxyde.

4,095 mgr. subst. ont donné 8,101 mgr. CO₂; 2,470 mgr. H₂O; 0,630 mgr. Fe₂O₃
 6,030 mgr. subst. ont donné 0,808 cm³ N₂ corr. (20°; 727,5 mm)

2 C₁₀H₁₈O₂, H₄[Fe(CN)₆] Calculé C 56,09 H 7,25 N 15,11 Fe₂O₃ 15,03%
 Trouvé ,, 53,95 ,, 6,75 ,, 14,94 ,, 15,38%

Dans les mêmes conditions, l'acide hexacyanoferrique(III) ne donne pas de précipité.

Combinaison hexacyanoferrique(II) de l'ester acétique. Elle a été préparée à partir de 2,0 gr. d'ester de la même manière que celle de l'époxyalcool, elle présente le même aspect et décomposée par les alcalis dilués elle régénère l'acétate.

3,300 mgr. subst. ont donné 6,170 mgr. CO₂; 1,660 mgr. H₂O; 0,610 mgr. Fe₂O₃
 3,320 mgr. subst. ont donné 0,565 cm³ N₂ corr. (20°; 740 mm.)

C₁₂H₂₀O₃, H₄[Fe(CN)₆] Calculé C 50,45 H 5,65 N 19,64 Fe₂O₃ 18,65%
 Trouvé ,, 50,99 ,, 5,63 ,, 19,30 ,, 18,49%

¹⁾ Bl. [5] 3, 616 (1936).

²⁾ Pour la nomenclature comparer Helv. 23, 1020 (1940).

Réduction de l'époxylinolol par le sodium et l'alcool n-butylrique. 40 gr. d'époxylinolol dissous dans 390 cm³ de n-butanol bouillant ont été additionnés de 30 gr. de sodium. Il a été obtenu 25 gr. de produit p. d'éb. = 53—54°/2,8 mm. et 14 gr. de produit p. d'éb. = 108—109°/3,4 mm.

Oxydo-alcool C₁₀H₂₀O₂. La première fraction est un liquide mobile, incolore, à vive odeur menthée et rosée.

3,350 mgr. subst. ont donné 8,560 mgr. CO₂ et 3,500 mgr. H₂O

5,730 mgr. subst. ont donné 0,78 cm³ corr. CH₄ (20°; 739 mm.)

C₁₀H₂₀O₂ Calculé C 69,70 H 11,71%

Trouvé ,, 69,69 ,, 11,69%; 1,05 H actif

$d_4^{20} = 0,9342$; $n_D^{20} = 1,44509$; $n_D^{20} = 44733$; $n_F^{20} = 45276$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 76,7$;
 $\delta = 82,10$; $(n_F - n_C) \times 10^4/n_C - 1 = 172,3$; $RM_D = 49,27$ (Calculée, C₁₀H₂₀O₂ saturé = 49,35); $\alpha_D = -2,10^0$; $\gamma_{20} = 27,45$ dyn/cm.; $\gamma_{60} = 23,91$ dyn/cm. ($d_4^{60} = 0,9028$), d'où parachors = 421,8; 421,7 (Calculé [Sugden], sans incréments de cyclisation = 430,0).

Combinaison hexacyanoferrique(II). Elle a été préparée à partir de 1,7 gr. d'oxydo-alcool de la même manière que celle de l'époxylinolol. Elle est une poudre blanche, aisément décomposée par les alcalis dilués.

3,500 mgr. subst. ont donné 7,105 mgr. CO₂; 3,500 mgr. H₂O; 0,520 mgr. Fe₂O₃

4,170 mgr. subst. ont donné 0,554 cm³ N₂ corr. (20°; 728 mm.)

2 C₁₀H₂₀O₂, H₄[Fe(CN)₆] Calculé C 55,69 H 7,92 N 15,00 Fe₂O₃ 14,25%

Trouvé ,, 55,36 ,, 7,99 ,, 14,83 ,, 14,86%

Glycol. Il se présente comme un liquide visqueux, incolore, d'odeur rosée faible.

$d_4^{20} = 0,941$; $n_D^{20} = 1,46568$; $n_C^{20} = 1,46835$; $n_F^{20} = 1,47481$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 91,3$;
 $\delta = 97,0$; $(n_F - n_C) \times 10^4/n_C - 1 = 196,0$; $\alpha_D = +0,56^0$; $RM_D = 50,89$ (Calculée = 50,96);
 $M \times n_D^{20} = 252,78$ (Calculé = 252,81).

3,170 mgr. subst. ont donné 8,095 mgr. CO₂ et 3,270 mgr. H₂O

C₁₀H₂₀O₂ Calculé C 69,70 H 11,71%

Trouvé ,, 69,66 ,, 11,54%

Titration par phtalisation pyridinée (4 fois théorique d'anhydride phtalique), 18 h. t. labo.: 30,1%, 72 h. t. labo.: 67,2%; 1 h. bain-marie: 65,6%; 2 h. bain-marie: 82,7%.

RÉSUMÉ.

L'époxylinolol est l'époxy-2,3-diméthyl-2,6-octène-7-ol-(6). Il est hydrogéné par le sodium et l'alcool en un mélange de diméthyl-2,6-octène-7-ol-(3,6) et d'un oxyfurane ou oxypyrane. Le spectre *Raman* de l'époxyde a été déterminé.

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

Laboratoires de Chimie théorique et d'Electrochimie
 de l'Université de Genève.