

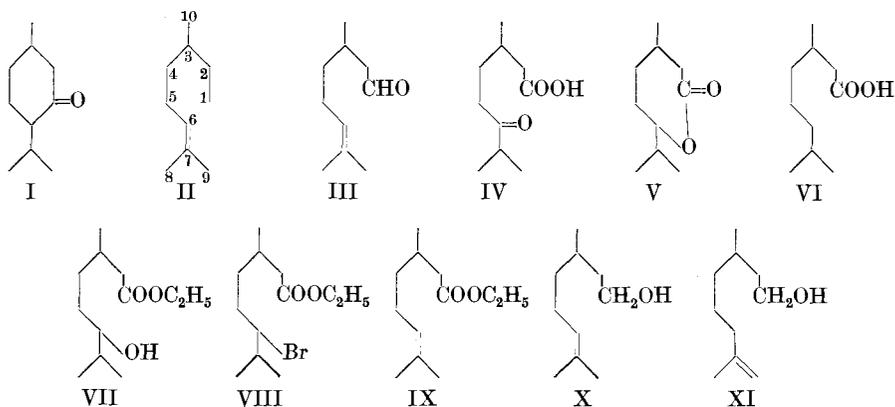
### 329. Recherches sur la nature du menthonitrile de *Wallach*

par **Ch. Herschmann.**

(20 X 49.)

La transformation de la menthone (I), corps cyclique, en dérivés de la série citronellique à chaîne ouverte II, a été effectuée de plusieurs manières. Remarquons dès ici que la menthone et le citronellal (III) sont des isomères.

*Arth*<sup>1)</sup>, au moyen de permanganate de potassium, obtint l'acide céto-6-dihydro-citronellique (IV). *Beckmann* et *Mehrländer*<sup>2)</sup>, en oxydant le menthol par de l'anhydride chromique en milieu acétique, ont abouti au même acide. *Baeyer* et ses collaborateurs<sup>3)</sup>, se servant d'acide de *Caro*, obtinrent la lactone de l'acide-alcool correspondant. *V. Ciamician* et *Silber*<sup>4)</sup>, faisant agir la lumière estivale sur une solu-



tion hydro-alcoolique de menthone, purent isoler de l'acide dihydro-citronellique (VI), et un aldéhyde non saturé de constitution incertaine. En opérant en solution aqueuse, ils isolèrent l'acide céto-6-dihydro-citronellique (IV). *Doevre*<sup>5)</sup>, utilisant la méthode de *Baeyer*, obtint, après estérification des produits d'oxydation, l'hydroxy-6-dihydro-citronellate d'éthyle (VII). Celui-ci, traité par le tribromure de phosphore en solution pyridinique, fournit le bromure VIII qui, à chaud, perd une molécule d'acide bromhydrique pour donner le citronellate d'éthyle (IX). Ce dernier, traité selon *Bouveault* et *Blanc*, livre

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 7, 451 (1836).

<sup>2)</sup> A. 289, 367 (1896).

<sup>3)</sup> B. 29, 29 (1896); 32, 3265, 3621 (1899); 33, 858 (1900).

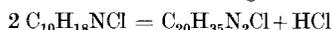
<sup>4)</sup> B. 40, 2419 (1907); 42, 1510 (1909).

<sup>5)</sup> Bl. [4] 47, 323 (1930).

un mélange considéré comme renfermant 75 % de citronellool (X) et 25 % de rhodinol (XI).

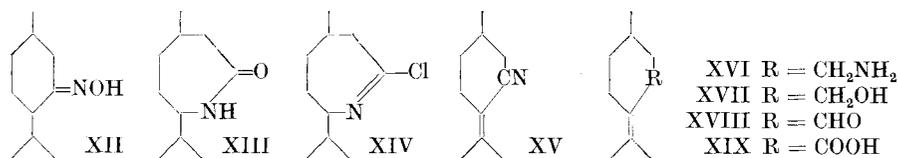
*Wallach* et ses collaborateurs<sup>1)</sup> suivirent une voie fort différente. Il nous a paru opportun de rapporter leurs recherches avec plus de détails, étant donné leur importance pour la clarté du sujet traité dans ce travail.

La menthonoxime (XII) se transpose aisément à froid en lactame XIII — désigné sous le nom d'iso-menthonoxime dans ce travail — sous l'influence du pentachlorure de phosphore ou de l'acide sulfurique concentré. Traité par le pentachlorure de phosphore, ce lactame donne un chlorure XIV qui, à 100°, perd une molécule d'acide chlorhydrique pour s'unir à une seconde molécule, selon le schéma global:



Le produit formé, de constitution indéterminée, soumis à la pyrolyse, perd une seconde molécule d'acide chlorhydrique et devrait fournir deux molécules de citronellylnitrile (XV). En examinant les propriétés du produit obtenu, appelé menthonitrile, comparative-ment à celles du citronellylnitrile résultant de la deshydratation de l'oxime du citronellal, *Wallach* constata des analogies, mais non leur identité. Il en fut de même pour les dérivés obtenus à partir du menthonitrile, à savoir:

- la mentho-citronellylamine (XVI) par réduction du nitrile selon *Bouveault et Blanc*;
- le mentho-citronellol (XVII) par diazotation de l'amine précédente;
- le mentho-citronellal (XVIII) par oxydation de ce dernier;
- l'acide mentho-citronellique (XIX) par saponification totale du nitrile.



Nous ne mentionnerons ici que les valeurs physiques attribuées au menthonitrile de *Wallach* (1), au citronellylnitrile qui lui sert de corps de comparaison (2), et celles issues du travail de *Naves et Glichitch*<sup>2)</sup> (3).

Tableau I.

	1	2	3
E.	225—228°/p. ord.	229—231°	102—103°/11 mm
d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	0,8370	0,856	0,8475
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4437—1,4451	1,4501	1,44915
α <sub>D</sub>	-11,49°	-6,42°	-7,50°

Bien que les deux produits aient la même odeur citronnée et que l'analyse élémentaire leur attribue, sans doute possible, la même formule globale C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N, ils présentent des différences sensibles dans leurs propriétés physiques. Le fait qui parut cependant le plus décisif aux yeux de *Wallach* fut que le F. menthonamide était de plus de 20° supérieur à celui du citronellylamide, F. 79—80°, et ceci, quel que fût le mode de préparation. En dépit d'essais répétés, *Wallach* ne put expliquer ces différences.

<sup>1)</sup> A. 250, 330 (1888); 277, 156 (1893); 278, 304 (1893); 296, 120 (1897); 312, 171 (1900).

<sup>2)</sup> Parfums de France 7, 120 (1929).

Nous avons repris l'étude<sup>1)</sup> de la question dans le but d'éclairer la nature de l'isomérisation possible. A cet effet, nous avons préparé le citronellylnitrile et le menthonitrile avec tout le soin possible. Le premier fut préparé selon les données de *Naves* et *Glichitch*, le second selon celles de *Wallach*, modifiées sur plusieurs points.

Pour l'isomérisation de la menthonoxime, on fait couler une solution étherée d'oxime dans de l'acide sulfurique conc. à froid. L'opération voit ainsi sa durée réduite de plus de vingt fois et ne nécessite plus la présence continue du manipulateur. Pour parachever la réaction, il est nécessaire d'élever la température vers la fin. *Wallach* l'a fait dans des conditions qui entraînent une nette dégradation du produit, car il se dégage de l'anhydride sulfureux. Lorsqu'on ne dépasse pas 65°, l'isomérisation s'achève tranquillement, sans dégagement gazeux et livre un produit suffisamment pur pour les transformations ultérieures.

Au lieu d'employer un excès de 25% de pentachlorure de phosphore pour la transformation de l'iso-menthonoxime en chlorure, nous nous sommes rendus compte qu'un excès de 1 à 2% sur la quantité théorique était largement suffisant. Ceci restreint l'importance des réactions secondaires lors de la pyrolyse. L'addition de poudre de cuivre finement divisée régularise le départ de gaz chlorhydrique. A défaut, la réaction se fait par à-coups et s'emballé aisément. Grâce à ces améliorations, nous avons obtenu un rendement optimum en produits de pyrolyse, à la condition de ne mettre en œuvre que 70 à 75 g d'iso-menthonoxime par opération.

La préparation du menthonitrile réalisée, nous avons constaté que le produit est constitué essentiellement de deux nitriles bien distincts. Le premier, qui sera désigné sous le nom de mentho-citronellylnitrile, distille à 91,5–92°/11 mm, le second, désigné sous le nom de citronellylnitrile M — il est semblable au citronellylnitrile — passe à 95,9–96°/10–11 mm. Les propriétés physico-chimiques des trois nitriles sont données dans le tableau 2.

La concordance des propriétés de 5 et de 6 est excellente. La différence constatée entre les pouvoirs rotatoires spécifiques peut être attribuée à une racémisation partielle du citronellal. Ces deux nitriles citronelliques sont associés, puisque la valeur de la constante d'*Eötvös* est nettement inférieure à 2,13. Les trois nitriles 5–7 ont en commun une remarquable exaltation de la dispersion moléculaire qui peut être attribuée au rapprochement dans l'espace de la double liaison éthylique et de la triple liaison du groupe nitrile.

<sup>1)</sup> A l'instigation d'*Yves-René Naves*, privat-docent à l'Université de Genève, collaborateur scientifique de la Maison *L. Givaudan & Cie S.A.* à Vernier-Genève. Nous remercions cette maison pour la mise à disposition d'une partie des matières premières utilisées dans ce travail.

Tableau 2.

	4	5	6	7
P. E.	225—228°	95,5—96°/10—11 mm	idem	91,5—92°/11 mm
$d_4^{20}$	0,8370	0,8467	0,8468	0,8332
$n_D$	1,4437—1,4451	1,44907	1,44909	1,44004
$n_\alpha$		1,44647	1,44646	1,43818
$n_\gamma$		1,46746	1,46749	1,45902
$[R]_D$	48,04*	47,91	47,92	47,85
$E[R]_{\gamma-\alpha}$		1,929	1,929	1,960
$d_4^{78}$		0,8057	0,8054	0,7887
$[\alpha]_D^{20}$	-13,73°*	-7,98°	-9,96°	-14,23°
$\gamma_{20^\circ}$		29,15	29,15	28,32
$\gamma_{78^\circ}$		25,45	25,45	23,43
$P_{20^\circ}$		415	415	418,7
$P_{78^\circ}$		421,6	421,7	421,4
K		1,55	1,56	2,27

4. Menthonitrile de *Wallach* (\* = valeurs calculées).

5. Citronellylnitrile.

6. Citronellylnitrile M.

7. Mentho-citronellylnitrile.

$[R]_D$  = réfraction moléculaire = 47,73 pour  $C_{10}H_{17}N$ ,  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$  et  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$ .

$E[R]_{\gamma-\alpha}$  = dispersion moléculaire = 1,325 pour  $C_{10}H_{17}N$ ,  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$  et  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$ .

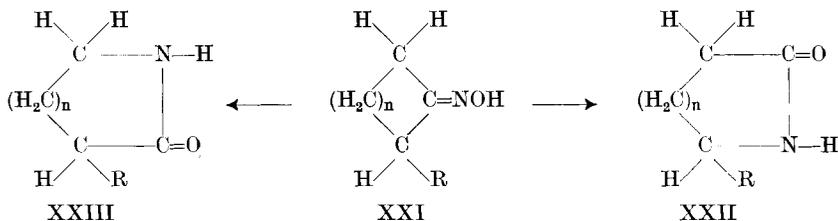
$\gamma$  = tension superficielle.

$P_t^\circ$  = parachor à  $t^\circ$  = 421 pour  $C_{10}H_{17}N$ ,  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$  et  $1 \text{ } \overline{\text{m}}^3$ .

K = constante d'*Eötvös* < 2,13 pour liquides associés.

L'identité de propriétés des nitriles 5 et 6 est d'ailleurs confirmée par celle de plusieurs dérivés: les amides obtenus par hydratation partielle des nitriles, les acides par saponification totale des nitriles, les p-toluidides par la réaction des chlorures d'acide sur du chlorhydrate de p-toluidine, les dihydro-acides et dihydro-amides par réduction catalytique au moyen de  $Pt(O_2)$  *Adams*.

Restait à déterminer la constitution du nitrile à bas point d'ébullition. L'hypothèse que l'iso-menthonoxime n'est pas homogène est exclue à la suite des recherches de *Hildebrand* et *Bogert*<sup>1)</sup> qui ont



<sup>1)</sup> Am. Soc. **58**, 650 (1936).

trouvé que la transposition d'oximes de formule générale XXI ne donne que le lactame de forme XXII où  $R \neq H$ .

Il se pourrait que la double liaison éthylénique du type citronellique migrât en  $\alpha$  pour donner le type rhodinique. L'expérience montre en effet, et les auteurs sont d'accord à ce sujet<sup>1)</sup>, que les réactifs acides favorisent ce déplacement. Si tel était le cas, le spectre *Raman* devait révéler la fréquence  $1645\text{ cm}^{-1}$ , fréquence caractéristique de la présence d'un groupe méthylénique terminal. Or, comme le montre le tableau suivant des fréquences *Raman*, ce n'est pas le cas, et la double liaison du menthocitronellylnitrile se manifeste par la fréquence  $1661\text{ cm}^{-1}$ .

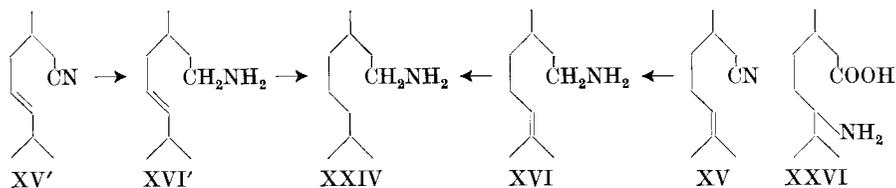
Tableau 3.

Citronellylnitrile	Citronellylnitrile M	Mentho-citronellylnitrile
1100	1100	1097
1186	1186	1180
1227	1230	1285
1318	1322	
1448	1448	$1494 \pm 90$
$1577 \pm 25$	$1577 \pm 27$	
1673	1673	1661
2247	2247	2248
$2910 \pm 75$	$2910 \pm 75$	$2928 \pm 80$

La double liaison n'est donc pas terminale. Quant à la triple liaison du groupe nitrile, elle se traduit par les fréquences 2247 et 2248.

Reste la possibilité que, par exception à la règle de *Markownikoff*, la double liaison se trouve en position 5—6. Plusieurs arguments militent en faveur de cette hypothèse qui s'est révélée exacte.

a) *Braun* et ses collaborateurs<sup>2)</sup> préparèrent un menthonitrile dont le pouvoir rotatoire prouve qu'ils avaient aussi en mains le mélange de deux nitriles XV et XV'. En réduisant ce mélange par le sodium et l'alcool absolu, ils isolèrent une amine non saturée bouillant entre  $96$  et  $98^{\circ}/18\text{ mm}$ . En effectuant la réduction catalytique de ce mélange d'amines XVI' et XVI, par de l'hydrogène en présence de



<sup>1)</sup> Bl. [4] 45, 809 (1929).

<sup>2)</sup> B. 62, 1303 (1929).

charbon palladié, ils obtinrent une amine XXIV ayant un point d'ébullition *constant* de 85°/13 mm. Si la cause qui provoquait la dispersion de l'E. de l'amine non saturée était autre que celle que l'on peut attribuer à la position de la double liaison, il n'y aurait pas de raison pour admettre que cette dispersion, petite il est vrai, ne subsistât pas après saturation de la double liaison.

b) On peut écarter l'hypothèse que la pyrolyse, moyen brutal, provoque une migration du groupe isopropylidène vers l'un des atomes de carbone voisin. Une expérience de *Wallach* vient infirmer cette hypothèse. Ayant hydrolysé l'iso-menthonoxime en amino-acide XXVI et diazoté ce dernier, il isola, entre autres produits, une certaine quantité d'un acide non saturé qui lui redonna l'amide F. 104—105°. Celui-ci se révéla identique à celui qu'il obtenait par hydratation partielle du mélange des nitriles non saturés. Les conditions de la réaction étant modérées, il n'y a pas lieu de supposer qu'elles auraient provoqué une migration du groupe isopropylidène.

c) *Wallach*, dans le but de prouver que son menthonitrile possédait la double liaison du type citronellique, oxyda l'acide menthonique par du permanganate de potassium, puis de l'acide chromique. Il ne put jamais purifier complètement l'acide  $\beta$ -méthyl-adipique résultant de cette oxydation. Son E. 185—212°/12 mm montre la présence d'un homologue inférieur.

d) La comparaison avec des couples de corps isomères présentant des dispositions analogues de double liaison montre que les propriétés physiques — E., d,  $n_D$  — de ceux dont la double liaison est en dehors du groupe isopropyle sont déprimées par rapport à celles des corps à groupe isopropylidène.

	P. E.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Méthyl-2-pentène-2 . . . .	67,2—67,5	0,6870	1,3998
Méthyl-2-pentène-3 . . . .	57—58	0,6702	1,3883
Méthyl-2-hexène-2 . . . .	94,4—94,6	0,7089	1,4037
Méthyl-2-hexène-3 . . . .	86,4—86,9	0,6942	—

Certaines de ces valeurs ont été calculées pour les ramener à la température de 20°.

L'ozonation de l'acide mentho-citronellique permet alors de résoudre la question. La scission de l'ozonide supposé devait fournir de l'acide  $\beta$ -méthyl-glutarique et de l'aldéhyde isobutyrique. L'acide  $\beta$ -méthyl-glutarique fut caractérisé par son F. et l'absence de pouvoir rotatoire, l'aldéhyde isobutyrique par sa p-nitro-phénylhydrazone. Signalons ici que *Ciamician* (loc. cit.), en oxydant l'aldéhyde produit par l'action de la lumière sur une solution alcoolique de menthone,

avait isolé de l'acide  $\beta$ -méthyl-glutarique, mais que *Wallach* avait attribué sa formation au déplacement probable de la double liaison vers le groupe carboxyle sous l'influence de l'alcali au cours de l'oxydation permanganique.

Il découle de ces considérations que le mentho-citronellylnitrile a la constitution d'un diméthyl-3,7-ène-6-caprylonitrile.

Du point de vue olfactif, le citronellylnitrile a une odeur beaucoup plus citronnée et agréable que celle du mentho-citronellylnitrile.

Les deux nitriles XV et XV' présentent une nette tendance à la polymérisation, ce qui se traduit par l'apparition d'une fluorescence d'autant plus forte que le produit a été conservé plus longtemps. C'est pourquoi nous avons procédé à la mesure du spectre d'absorption

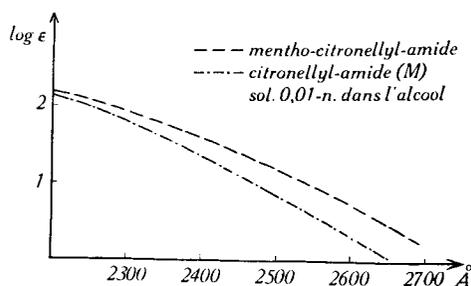


Fig. 1.

(fig. 1) sur les amides, corps stables qui se laissent facilement purifier. Comme on pouvait le prévoir<sup>1)</sup>, ce spectre n'est pas très caractéristique; les trois amides présentent une absorption continue dans l'ultra-violet lointain, sans accident remarquable.

La réduction catalytique des acides non saturés fournit des acides dihydro-citronellique ( $n_D = 1,4431$ ) de pouvoir rotatoire variable, soit  $\alpha_D = -3,50^0$  pour l'acide dihydro-citronellique, et  $-5,50^0$  et  $-5,49^0$  pour les acides dihydro-citronelliques M et dihydro-mentho-citronellique. Le citronellal utilisé était donc partiellement racémisé. Cela explique aussi les différences des pouvoirs rotatoires et des F. des amides. (F.  $88-90^0$  ( $\alpha_D$  de l'acide  $+0,83^0$  <sup>2)</sup>;  $77-78^0$  ( $\alpha_D$  de l'acide  $-6,12^0$  <sup>3)</sup>).

Ces recherches ont permis de résoudre un problème pendant depuis près de cinquante ans. Elles ont été facilitées par la possibilité de séparer les deux constituants du menthonitrile de *Wallach* ainsi que par l'emploi des spectres *Raman* et des techniques d'ozonation.

<sup>1)</sup> *Grignard*, Traité de chimie organique, Vol. 2, p. 123 (1936).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 105, 125 (1922).

<sup>3)</sup> Parfums de France 7, 120 (1929).

Partie expérimentale<sup>1)</sup>.1. *Citronellylnitrile*.

270 g de citronellal,  $n_D = 1,4485$ ,  $\alpha_D = 10,24^\circ$ , sont transformés en oxime selon *Auwers*<sup>2)</sup>. La fraction distillant sous vide à  $126-127^\circ$  pèse 260 g. Rendement: 87%,  $n_D = 1,4720$ . L'oxime est introduite en vingt minutes dans une solution de 130 g d'acétate de sodium fondu dans 780 g d'anhydride acétique, bouillant à reflux dans un ballon à trois cols de deux litres, placé dans un bain d'huile chauffé à  $150^\circ$ . L'ébullition est maintenue pendant trois heures, puis on laisse tomber la température à  $100^\circ$  et ajoute peu à peu 150 g d'eau pour détruire l'excès d'anhydride acétique. On laisse refroidir, verse sur 1500 cm<sup>3</sup> d'eau et décante la couche de nitrile brut. Les 600 cm<sup>3</sup> d'éther (3 × 200) avec lesquels la couche aqueuse est extraite sont rajoutés au nitrile, lavés avec une solution à 5% de carbonate de soude, puis à l'eau distillée et séchés sur sulfate de magnésium anhydre. Le produit est rectifié à la colonne *Widmer*. E.:  $95,5-96^\circ/10-11$  mm. Le rendement en produit pur, d'indice 1,44907, est de 50% à partir du citronellal.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N (151,24) Calculé N 9,26% Trouvé 9,58%.

2. *Iso-menthonoxime*.

La menthone (500 g),  $n_D = 1,4499$ , préparée à partir de menthol, F.  $42-43^\circ$ , est oximée selon *Beckmann*<sup>3)</sup>. Le rendement est quantitatif. E.  $123-124^\circ/9$  mm, F.  $58^\circ$ . Une solution de 550 g d'oxime dans 800 cm<sup>3</sup> d'éther est coulée lentement dans 650 g d'acide sulfurique et 200 cm<sup>3</sup> d'éther contenus dans un ballon refroidi au mélange glace-sel. La solution est agitée mécaniquement, sa température ne doit pas dépasser  $15^\circ$ . Après une heure d'agitation, on laisse remonter à la température ordinaire puis chauffé à  $50^\circ$ . La température monte d'elle-même à  $65^\circ$ : on refroidit à  $50^\circ$  par un bain d'eau glacée et laisse le phénomène se répéter. La réaction est achevée en deux heures environ. La solution est alors refroidie et lentement neutralisée avec une solution de soude caustique à 35%, de telle façon que l'éther distille lentement. Le gâteau d'iso-menthonoxime est traité par un litre d'eau bouillante. Après refroidissement la couche supérieure est décantée et séchée. Rendement presque quantitatif. F.  $119-121^\circ$ .

3. *Mentho-citronellylnitrile et citronellylnitrile M*.

Toute l'opération s'effectue dans un ballon pyrex à 3 cols de 500 cm<sup>3</sup>. Le col central est muni d'une colonne de 15 cm pour assurer un léger reflux lors de la pyrolyse. Un manchon réfrigérant de 35 cm est monté sur la tubulure latérale de cette colonne et assure la condensation de la majeure partie des produits de pyrolyse: le reste est retenu dans le ballon récepteur, placé dans un mélange réfrigérant. L'introduction du pentachlorure de phosphore se fait en raccordant l'éprouvette qui le contient à l'un des cols latéraux au moyen d'un tube de caoutchouc souple. Tous les bouchons sont en liège collodionné.

A la solution refroidie de 70 g d'iso-menthonoxime dans 125 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone sec, on ajoute par portions 87,5 g de pentachlorure de phosphore. On remplace l'éprouvette par un thermomètre, chauffe le ballon au bain-marie pour achever la réaction, distille le tétrachlorure de carbone, ajoute 1 g de poudre de cuivre et place un capillaire alimenté par de l'azote sec. On chauffe alors pendant deux heures sous un vide grandissant: l'oxychlorure de phosphore distille et il se dégage du gaz chlorhydrique. On change ensuite de ballon récepteur et procède à la pyrolyse en promenant directement sous le ballon la flamme d'un bec *Bunsen*. La température des vapeurs qui distillent monte progressivement de  $80$  à  $135^\circ$ , la majeure partie passant entre  $95$  et  $110^\circ$ . L'opération dure de  $40$  à  $45'$  et les rendements en produits bruts, dont l'indice de réfraction varie de 1,4440 à 1,4460, oscillent entre 39 et 45 g. Les fractions réunies, immédiatement neutralisées à la soude alcoolique, sont entraînées à la vapeur d'eau. 450 g d'iso-menthonoxime ont fourni 212 g de produit,  $n_D = 1,4451$ , ce qui constitue un rendement brut de 52%. Par distillation

<sup>1)</sup> Les F. ne sont pas corrigés.

<sup>2)</sup> B. 22, 605 (1889).

<sup>3)</sup> A. 250, 330 (1888).

fractionnée on obtient 65 g de mentho-citronellylnitrile pur,  $n_D = 1,44004$ , 24 g d'une fraction intermédiaire et 76 g de citronellylnitrile,  $n_D = 1,44909$ .

$C_{10}H_{17}N$  (151,24) Calculé N 9,26% Trouvé N 9,33% (mc) 9,15% ( $c_M$ )<sup>1)</sup>

Cryoscopie dans le benzène: 150,2 (mc) 146 ( $c_M$ ).

### 3. Amides.

Ils ont été préparés selon *Tiemann*<sup>2)</sup> en faisant bouillir à reflux, au bain-marie pendant 5 à 6 heures, 1 partie de nitrile et 5 parties de potasse alcoolique à 15%. Le produit est précipité par addition d'eau, lavé à l'eau, séché et recristallisé dans l'éther de pétrole ou sublimé au vide (0,002 mm), à 80–90°<sup>3)</sup>.

F. 120,5–122° (mc) 75–77° ( $c_M$ ) 78,5–81° (c)

F. 100 –103° (mc +  $c_M$ , mc + c après une première fusion)

F. 75 – 79,5° ( $c_M$  + c)

$[\alpha]_D - 3,4^\circ \pm 0,2^\circ$  (mc)  $- 8,2^\circ \pm 0,2^\circ$  ( $c_M$ )  $- 7,4^\circ \pm 0,2^\circ$  (c) (0,5 g/10 cm<sup>3</sup> alcool)

$C_{10}H_{19}ON$  (169,26) Calculé N 8,28% Trouvé N 8,49 (mc) 8,50 ( $c_M$ ) 8,26% (c)

### 4. Acides.

Ils ont été obtenus d'après *Naves et Glichitch* (loc. cit.) en faisant bouillir à reflux, dans un ballon de cuivre, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac, 1 partie de nitrile et 6 parties de potasse amylique à 20%. Le solvant est chassé à la vapeur d'eau et la solution acidifiée au papier congo. L'acide, extrait à l'éther, est séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé.

	mc	$c_M$	c
E.	137–138°/11,5 mm	142–143°/11 mm	139–140°/10 mm
$n_D$	1,4446	1,4531	1,4530
$d_4^{20}$	0,9057	0,9251	0,9248
$[\alpha]_D$	$- 7^\circ \pm 0,02$	$- 8,65^\circ \pm 0,02$	$- 6,49^\circ \pm 0,02$
$[R]_D$	49,98	49,63	49,76 <sup>4)</sup>

### 5. p-Toluidides.

On fait bouillir à reflux, en solution benzénique, d'après *Franzen*<sup>5)</sup>, le chlorhydrate de p-toluidine et un léger excès de chlorure d'acide obtenu par action de trichlorure de phosphore sur l'acide. Le chauffage dure de 10 à 12 heures, jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique. Le benzène est distillé, le résidu lavé à l'acide chlorhydrique dilué, séché et sublimé au vide (0,002 mm).

F. 79,5–81,5° (mc) 88,5–90° ( $c_M$ ) 88,5–90,5° (c)

F. 70 –73° (mc +  $c_M$ ) 75–78° (mc + c) 88,5–90° ( $c_M$  + c)

$C_{17}H_{25}ON$  (259,38) Calculé N 5,40% Trouvé N 5,48 (mc) 5,18 ( $c_M$ ) 5,51% (c)

### 6. Acides dihydrogénés.

La réduction des trois acides a été faite à température ordinaire dans une poire à hydrogénation montée sur une secoueuse. Une p. d'acide est dissoute dans 15 p. d'acide acétique à 90% et le catalyseur est ajouté sous forme de 0,1 p. de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams*.

1) Nous désignons par la lettre c le citronellylnitrile et ses dérivés, par  $c_M$  le citronellylnitrile M et ses dérivés, et par mc le mentho-citronellylnitrile et ses dérivés.

2) B. 31, 2902 (1898).

3) Les mesures ont été faites au moyen du spectrophotomètre *Beckman*, modèle DÜ. Nous tenons à remercier le M. Prof. K. H. Meyer et M. Y.-R. Naves pour la mise à disposition de leurs appareils et pour l'aide apportée à l'exécution de ces mesures.

4) Valeur calculée pour  $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $1 \bar{1}$ : 49,45.

5) B. 42, 2465 (1909).

a) 5,31 g d'acide mentho-citronellique ont absorbé en 120' 810 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (théor. 797 cm<sup>3</sup>) sous 710 mm et à 18°.

$$E. 93-95^{\circ}/0,6-0,7 \text{ mm } n_D^{20} = 1,4331 \quad \alpha_D^{20} = -5,49^{\circ}$$

b) 5,45 g d'acide citronellique M ont absorbé en 48' 829 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (théor. 817 cm<sup>3</sup>) sous 721 mm et à 22°.

$$E. 75-77^{\circ}/0,01-0,02 \text{ mm } n_D^{20} = 1,4331 \quad \alpha_D^{20} = -5,50^{\circ}$$

c) 5,55 g d'acide citronellique ont absorbé en 58' 845 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (théor. 830 cm<sup>3</sup>) sous 725 mm et à 22°.

$$E. 138-142^{\circ}/13-14 \text{ mm } n_D^{20} = 1,4331 \quad \alpha_D^{20} = -3,85^{\circ}$$

### 7. Dihydroamides.

Les acides ont été transformés en amides selon *Aschan*<sup>1)</sup>. Tous les trois ont été sublimés au vide (0,002 mm).

F. 108—109,5° (mc) 108,5—109,5° (c<sub>M</sub>) 109—110,5° (c)

F. 108—109,5° (mc + c<sub>M</sub>) 108—110° (mc + c) 108,5—110° (c<sub>M</sub> + c)

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 9,8 ± 0,2° (mc) 10 ± 0,2° (c<sub>M</sub>) 8,6 ± 0,2° (c)

(0,5 g dans 10 cm<sup>3</sup> d'alcool)

C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ON (171,27)	Calculé C 70,12	H 12,35%
Trouvé C 70,17 (mc)	70,22 (c <sub>M</sub> )	70,12% (c)
H 12,13	11,96	12,18%

### 8. Ozonation de l'acide mentho-citronellique.

Une solution de 5,2 g d'acide dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone pur et sec a été soumise à l'action d'un courant d'oxygène ozoné à 2,3%. L'opération a été arrêtée lorsque le 85% du produit fut saturé. La solution a été traitée par 25 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium. L'aldéhyde isobutyrique a été déplacé par une solution de carbonate de sodium à 10% et entraîné à la vapeur d'eau. Il a donné 4,1 g de p-nitro-phénylhydrazone F. 127,5—130° et 131—132° après une seule recristallisation dans l'alcool. Il n'y a pas d'abaissement du F. avec un produit de synthèse.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (207,23) Calculé N 20,28% Trouvé N 20,50%

La solution aqueuse provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau est acidifiée par de l'acide sulfurique à 10%, traitée par 2 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée et évaporée à sec. Le résidu est repris par du benzène chaud d'où l'acide β-méthyl-glutarique recristallise en mouchets F. 85,5—86°.

### RÉSUMÉ.

Le menthonitrile de *Wallach* s'est révélé être un mélange de deux corps présentant une isomérisie de position de la double liaison. Le premier, — désigné sous le nom de mentho-citronellylnitrile — est le diméthyl-3,7-ène-6-caprylonitrile. Le second est le diméthyl-3,7-ène-7-caprylonitrile: il est identique au citronellylnitrile.

Ces deux nitriles, de même que le citronellyl-nitrile, et plusieurs de leurs dérivés ont été soumis à des mesures physico-chimiques. La constitution du mentho-citronellylnitrile a été prouvée par la prise du spectre *Raman*, l'ozonation et la réduction de l'acide mentho-citronellique en acide dihydro-citronellique, corps déjà connu.

Laboratoires de chimie technique,  
théorique et d'électrochimie de l'Université de Genève.

<sup>1)</sup> B. 31, 2902 (1898).