

21. Etudes sur les matières végétales volatiles XXI<sup>1</sup>).  
Sur la composition et l'analyse de l'essence de menthe pouliot  
(*Mentha pulegium* L.)

par Y. R. Naves.

(23 XII 42)

La majeure partie de l'essence de menthe pouliot utilisée aujourd'hui en Europe provient de la Péninsule Ibérique et du Maroc où elle est obtenue par la distillation de diverses variétés de cette espèce très polymorphe<sup>2</sup>). Cette essence contient 80 à 95 % de cétones dont la plus importante est la pulégone, découverte par *Beckmann* et *Pleissner*. A côté d'elle *Baeyer*<sup>3</sup>) a décelé la menthone dont la présence a été confirmée par *Tétray*<sup>4</sup>) et par *Hugh, Linstead, Kon*<sup>5</sup>). *Grignard* et *Savard*<sup>6</sup>) ont cru avoir isolé à côté de la pulégone, l'isopulégone. *Hugh, Linstead, Kon* (loc. cit.) ont admis que la soi-disant isopulégone de ces auteurs pouvait être un mélange de pulégone et de menthone.

Récemment il a été isolé d'une essence marocaine 24 % d'un mélange de pipériténone (p-menthadiène-1,4 (8)-one-(3)) et d'un peu d'isopipériténone (p-menthadiène-1,8 (9)-one-(3))<sup>7</sup>) accompagnant 2 à 4 % de pipéritone et 62 à 64 % de pulégone.

La teneur en pulégone que l'on estimait jadis hautement prédominante peut s'abaisser à 35 %, celle en menthone peut varier entre 2 et 30 %, la pipériténone (vraisemblablement accompagnée d'un peu d'isopipériténone) comblant la différence sans que sa présence soit jamais exclue (elle peut être ramenée à 0,2/0,3 %). La recherche et l'évaluation de la pipéritone constituent un travail malaisé dont l'application n'a pas été généralisée. Dans les têtes de distillation d'un lot d'essence étudié d'une manière plus approfondie, la 1-méthylcyclohexanone-(3) et la 1-méthylcyclohexène-1-one-(3) ont été rencontrées en proportions très faibles par rapport à l'essence. Il ne fait guère de doute qu'elles ont été engendrées par l'hydrolyse de pulégone et de pipériténone au cours de la fabrication de l'essence<sup>8</sup>).

1) XXe Communication: *Helv.* **25**, 1500 (1942).

2) *Voy. Holmes*, *Perfumery and Essential Oil Record* **2**, 254 (1912).

3) *Baeyer*, *B.* **28**, 653 (1895).

4) *Tétray*, *Bl.* [3] **27**, 186 (1902).

5) *Hugh, Linstead, Kon*, *Soc.* **1927**, 2591; *Kon*, *Soc.* **1930**, 1618.

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

7) *Naves*, *Helv.* **25**, 732 (1942); *Naves, Papazian*, *Helv.* **25**, 1023 (1942).

8) *Cfr. Barrowcliff*, *Soc.* **91**, 881 (1907), au sujet de l'origine de la 1-méthylcyclohexanone-(3) rencontrée dans l'essence d'*Hedeoma pulegioides* L. Des réactions hydrolytiques du même ordre donnent naissance à la curcumone de l'essence de curcuma (*Rupe*,

La répartition de ces diverses cétones intéresse spécialement le fabricant de menthols.

Il semble qu'en raison des hostilités et d'un emploi croissant de l'essence pour la production de ces alcools, l'exploitation de la menthe pouliot a débordé les régions et les époques habituelles de récolte et qu'elle a été étendue à des peuplements clairsemés répartis sur des pentes plus sèches dominant les vallées habituellement parcourues<sup>1)</sup>. En outre de ces indications, des distillateurs ont mentionné qu'afin de mieux utiliser des alambics rares, on a généralisé la pratique du séchage de l'herbe avant distillation, qui accroît la densité des charges. Tout ceci explique la diversité contemporaine des lots d'essence de menthe pouliot qui tranche avec l'homogénéité traditionnelle des essences précédemment décrites.

Il est donc devenu intéressant de reconnaître et d'apprécier aisément les compositions d'essences de menthe pouliot de types plus ou moins inédits.

L'analyse banale, c'est-à-dire celle qui comporte la détermination du poids spécifique, de l'indice de réfraction ( $n_D$ ), du pouvoir rotatoire ( $\alpha_D$ ), de la teneur volumétrique en cétones solubles dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess* n'y satisfait ni avec précision, ni avec sécurité. Il est devenu nécessaire de créer des techniques nouvelles qui serrent de près les divers caractères distinctifs des diverses cétones considérées dans l'essence totale ou sommairement isolées. Les caractères individuels suivants ont été déterminés par nous :

|                             | <i>Menthone</i>    | <i>Isomenthone</i>   | <i>Pipéritone</i>  | <i>Pulégone</i>     | <i>Pipériténone</i> <sup>2)</sup> |
|-----------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|
| p.d'éb./10 mm.              | 82—83 <sup>0</sup> | 83,5—84 <sup>0</sup> | 96—97 <sup>0</sup> | 94—95 <sup>0</sup>  | 106—107 <sup>0</sup>              |
| $d_4^{20}$ . . . . .        | 0,8949             | 0,9002               | 0,9328             | 0,9370              | 0,9774                            |
| $n_D^{20}$ . . . . .        | 1,4508             | 1,4532               | 1,4842             | 1,4864              | 1,5294                            |
| $n_F - n_C \times 10^4$ .   | 81,5               | 81,9                 | 122,0              | 127,6               | 188,0                             |
| $\delta$ Darmois . .        | 91,1               | 91,0                 | 130,8              | 136,2               | 192,3                             |
| $[\alpha]_D^{20}$ . . . . . | inactive           | inactive             | inactive           | -22,37 <sup>0</sup> | inactive                          |

Cependant (v. plus loin) nous avons affaire ici à la *l*-menthone, à la *d*-isomenthone et, vraisemblablement, à la *l*-pipéritone dont  $[\alpha]_D^{20}$  = (respectivement) -28,3<sup>0</sup>; +95<sup>0</sup>; -67,8<sup>0</sup><sup>3)</sup>.

B. 40, 4909 (1907)), qui est le 9-acétyl-p-cymène (*Rupe*, *Helv.* 7, 656 (1924)), à partir de l'ar-turmérone C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O (*Rupe*, *Clar*, *Pfau*, *Plattner*, *Helv.* 17, 373 (1934)), à la dihydro-curcumone à partir de la turmérone (*R.*, *C.*, *P.*, *P.*), au 1-méthyl-4-acétyl-cyclohexène-(1) rencontré dans les essences de cèdre de l'Himalaya (*Roberts*, *Soc.* 109, 791 (1916); *Simonsen*, *Rau*, *Indian Forest Rec.* 9. IV, 13 (1922)) et de l'Atlas (*Pfau*, *Plattner*, *Helv.* 17, 129 (1934)) et qui provient de la scission des 9-acétyl-dipentène et 9-acétyl-terpinolène engendrés respectivement par l'hydrolyse des  $\alpha$ - et  $\gamma$ -atlantones (*P.*, *P.*).

<sup>1)</sup> La menthe pouliot croissant en situation sèche et insolée est plus riche en menthones que celle des lieux humides et ombragés. Cfr. *Rolet*, *Plantes à parfum et plantes aromatiques*, 217, Paris (1930). Cette extension des parcours entraîne le mélange de plantes parvenues à des stades très divers de la végétation.

<sup>2)</sup> Les mélanges de pipériténone et d'isopipériténone isolés par distillation (*Naves*, *Helv.* 25, 739 (1942)), avaient pour caractères:  $d_4^{20}$  = 0,9738 à 0,9742;  $n_D^{20}$  = 1,5284 à 1,5288;  $\alpha_D$  = -2,16<sup>0</sup> à -2,28<sup>0</sup>;  $n_F - n_C \times 10^4$  = 188;  $\delta$  = 193.

<sup>3)</sup> *Huggett*, *J. Soc. Chem. Ind.* 60, 67 (1941).

La détermination des cétones solubilisables dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess*<sup>1)</sup> permet d'atteindre quantitativement la pulégone<sup>2) 3) 4)</sup>, la pipéritone<sup>3)</sup>, la pipériténone et l'isopipériténone<sup>4)</sup> mais non pas les menthones<sup>5)</sup>.

Par contre, l'oximation des menthones au contact des solutions de chlorhydrate ou d'acétate d'hydroxylamine, ou de la base libre, est relativement aisée<sup>6 à 10)</sup> alors que la pulégone<sup>6)</sup>, la pipéritone<sup>11)</sup>, la pipériténone<sup>10)</sup> sont malaisément oximables. Les valeurs oximétriques relatées ci-dessous dérivent de la technique des laboratoires de *L. Givaudan & Cie. S. A.*<sup>12)</sup>, légèrement modifiée (v. partie expérimentale), l'oximation étant pratiquée au reflux d'alcool éthylique<sup>13)</sup>.

Il s'ensuit qu'en présence de menthones on observe un déficit du titre selon *Burgess* par rapport au titre oximétrique, déficit sensiblement proportionnel à la teneur en menthones si l'on tient compte du fait que le premier titre étant exprimé en volume doit être corrigé parce que la fraction insoluble est plus légère que l'essence totale ( $d_4^{20} = 0,880$  à  $0,910$  contre  $d_4^{20} = 0,924$  à  $0,946$ ). On peut, par contre, négliger le fait qu'une fraction non cétonique serait dissoute dans la solution sulfiteuse (*Dodge*, loc. cit.), car l'erreur est faible.

En présence de pipériténone ou d'isopipériténone on observe un déficit du titre oximétrique par rapport au titre selon *Burgess*; compte tenu de la correction de ce dernier il est sensiblement proportionnel à la teneur en ces cétones.

Plus complexe est le cas où menthones, pipériténone et isopipériténone coexistent. Son éclaircissement appelle une autre solution, étudiée plus loin.

Cette distinction qualifie trois classes d'essences que nous appellerons respectivement A, B, C.

Par rapport aux essences classiques, dont la fraction cétonique est presque entièrement constituée de pulégone, les essences A, men-

<sup>1)</sup> *Burgess*, *Analyst*, **29**, 78 (1904); à la condition d'agiter 3 h. au bain-marie. Cfr. *Bennett*, *Perfumery and Essential Oil Rec.* **9**, 208 (1918).

<sup>2)</sup> *Schimmel*, **1904** II, 126; **1905** I, 105.

<sup>3)</sup> *Baker, Smith*, *Eucalyptus and their essential Oils*, 2d. ed., 394, Sydney (1920).

<sup>4)</sup> *Naves*, *Helv.* **25**, 739 (1942); *Naves, Papazian*, *ibid.* 1032.

<sup>5)</sup> *Barrowcliff*, *Soc.* **91**, 875 (1908); *Schimmel*, *Ber.* **1920**, 36. Cfr. cas de la dihydrocarvone: *Dodge*, *American Perfumer* **40**, N° 5, 41 (1940).

<sup>6)</sup> *Schimmel*, *Ber.* **1929**, 152.

<sup>7)</sup> *Reilly, Donovan, Drumm*, *Analyst* **56**, 703 (1931).

<sup>8)</sup> *Reclaire, Frank*, *Perfumery and Essential Oil Rec.* **29**, 212 (1938).

<sup>9)</sup> *Doewre, Perret*, *Bl.* [5] **2**, 301 (1935).

<sup>10)</sup> *Naves*, *Helv.* **25**, 738 (1942).

<sup>11)</sup> *Dodge*, *American Perfumer* **40**, N° 5, 41 (1940).

<sup>12)</sup> *Stillmann, Reed*, *Perfumery and Essential Oil Rec.* **23**, 283 (1932).

<sup>13)</sup> L'alcool méthylique conduit à des valeurs nettement plus basses, les alcools supérieurs ou une température plus haute entraînent une destruction irrégulière d'hydroxylamine.

thoniques, sont légères, plus actives ( $\alpha_D$ ) lorsque la *d*-isomenthone l'emporte sur la *l*-menthone, moins réfringentes ( $n_D$ ) et moins dispersives ( $n_F - n_G$ ); les essences B contenant de la pipériténone sont lourdes, peu actives, mais plus réfringentes et plus dispersives; les essences C renfermant menthones et pipériténone présentent les stades intermédiaires entre les essences A et B et leurs caractères peuvent concorder avec ceux des essences classiques. Voici plusieurs illustrations de ces cas :

| Origine                           | I<br>Espagne | II<br>Espagne<br>(Séville) | III<br>Maroc | IV<br>Maroc | V<br>Portugal | VI<br>Espagne |
|-----------------------------------|--------------|----------------------------|--------------|-------------|---------------|---------------|
| $d_4^{20}$ . . . . .              | 0,9341       | 0,9314                     | 0,9416       | 0,9427      | 0,9344        | 0,9371        |
| $n_D^{20}$ . . . . .              | 1,4849       | 1,4811                     | 1,4967       | 1,4971      | 1,4848        | 1,4873        |
| $n_F - n_G \times 10^4$ . . . . . | 127          | 122                        | 135          | 138         | 122           | 124           |
| $\delta$ . . . . .                | 136          | 131                        | 143          | 147         | 130           | 132           |
| $\alpha_D$ . . . . .              | + 22°        | + 26,15°                   | + 14,12°     | + 13,22°    | + 11,56°      | + 11,50°      |
| Cétones % (sulfite) . . . . .     | 92           | 81                         | 93           | 94          | 91            | 84            |
| Cétones % (oximation) . . . . .   | 93,7         | 94,4                       | 92,5         | 91,7        | 98            | 95,6          |
| Classement . . . . .              | normale      | A                          | B            | B           | C             | C             |

D'un examen plus approfondi, basé sur la distillation systématique de 1000 gr. de chacune des essences, ont été obtenus les éclaircissements suivants :

| Essences N°                                       | I     | II | III     | IV | V  | VI      |
|---|-------|----|---------|----|----|---------|
| Menthone, Isomenthone % . . . . .                 | 2 à 3 | 25 | 5       | 5  | 30 | 25      |
| Pulégone (et év. pipéritone) % . . . . .          | 90    | 60 | 62 à 65 | 65 | 50 | 55      |
| Pipériténone (et év. isopipériténone) % . . . . . | ?     | 5  | 22 à 24 | 25 | 15 | 12 à 14 |

L'isomenthone dominait dans l'essence II et la menthone dans les essences III, IV, V, VI.

Devant la restriction de la valeur de l'analyse de l'essence entière due à l'existence d'essences de type C, il est utile d'examiner les valeurs  $d$ ,  $\alpha_D$ ,  $n_D^{20}$ ,  $n_F - n_G$ , de 2 à 4 fractions d'importances sensiblement égales, obtenues par la distillation d'un petit échantillon d'essence. Ainsi la menthone et l'isomenthone sont rassemblées dans la fraction de tête qui peut présenter alors les caractères des essences de la classe A, et la pipériténone est décelée dans la fraction de queue qui présente dans ce cas les caractères des essences de la classe B, l'évolution des caractères pouvant évidemment dépasser celle relevée sur les essences les plus riches.

On peut aussi penser éclaircir rapidement la composition d'une essence de menthe pouliot ou d'une fraction optiquement active en

considérant l'effet de dissolvants divers sur le pouvoir rotatoire<sup>1)</sup>, en mesurant par exemple les pouvoirs rotatoires de solutions à 20 % dans l'alcool éthylique aqueux à 70 %, le chloroforme, l'alcool benzylique, les valeurs relatives à la menthone, à l'isomenthone<sup>2)</sup>, à la pulégone variant de manière divergente.

Les valeurs suivantes ont été observées avec la pulégone :

|   |                    |
|---|--------------------|
| $[\alpha]_D^{20}$ pulégone pure . . . . . | + 22,95° à ± 0,04° |
| dissolvant = alcool éthylique 70%         | + 20,51° à ± 0,10° |
| dissolvant = chloroforme . . . . .        | + 22,75° à ± 0,10° |
| dissolvant = alcool benzylique . . . . .  | + 25,77° à ± 0,10° |

Ainsi l'effet de la *d*-isomenthone associée à la *d*-pulégone et à la *l*-menthone correspond à un relèvement de la valeur du pouvoir rotatoire lorsqu'on passe du mélange sans dissolvant à la solution chloroformique.

Etant donné que la fraction non cétonique distillant d'abord possède un pouvoir rotatoire à peu près fixe et son importance variant très peu autour des 2 % de l'essence, lorsque le pouvoir rotatoire des 25 % distillant en tête dépasse 22°, l'essence examinée renferme en l'absence de menthone une proportion de *d*-isomenthone traduite par l'importance du dépassement. Si, par contre, le pouvoir rotatoire de cette fraction s'abaisse notablement au-dessous de 22°, l'essence contient une proportion corrélative de *l*-menthone. L'examen du pouvoir rotatoire de la solution chloroformique montre alors s'il y a compensation partielle ou totale de l'effet de la présence de *l*-menthone par celui de *d*-isomenthone.

L'identification de la *l*-menthone et de la *d*-isomenthone dans leurs mélanges avec la *d*-pulégone constitue un délicat problème, en particulier si l'on considère la présence éventuelle des *d*,*l*-menthones.

L'emploi des réactifs acides pour la transformation de la pulégone ne peut être retenu, qu'il s'agisse de la méthode de sulfonation de *Treibs*<sup>3)</sup>, de l'hydrolyse en 1-méthylcyclohexanone-(3) et acétone au contact d'acide formique<sup>4)</sup> ou d'acide sulfurique<sup>5)</sup> <sup>6)</sup>, parce que les menthones sont isomérisées par ces agents<sup>7)</sup>. La scission hydrolytique sous pression d'eau à 250° <sup>8)</sup> <sup>9)</sup> ne conduit pas à une élimination satisfaisante. Au cours de l'étude des fractions menthoniques de l'essence de pouliot d'Amérique (*Hedeoma pulegioides* L.), *Barrowcliff*<sup>10)</sup> a utilisé la formation d'un dérivé hydrogénosulfitique de la pulégone<sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> *Naves, Angla, Ann. chim. anal.* [7] **23**, 233 (1941); C. r. **213**, 570 (1941); *Naves, Fette und Seifen* **49**, 183 (1942).

<sup>2)</sup> *Naves, Angla, loc. cit.*

<sup>3)</sup> *Treibs, B.* **70**, 85 (1934).

<sup>4)</sup> *Wallach, A.* **289**, 337 (1896).

<sup>5)</sup> *Zelinsky, B.* **30**, 1532 (1897).

<sup>6)</sup> *Leser, Ann. chim.* [8] **26**, 235 (1912).

<sup>7)</sup> *Beckmann, A.* **250**, 342 (1889).

<sup>8)</sup> *Wallach, loc. cit.*

<sup>9)</sup> *Leaf, Todd, Wilkinson, Soc.* **1942**, 187.

<sup>10)</sup> *Barrowcliff, Soc.* **91**, 881 (1907).

<sup>11)</sup> *Baeyer, B.* **28**, 652 (1895).

et ce procédé a été repris dans l'étude d'essences de pouliot d'Europe par *Hugh, Kon, Linstead*<sup>1)</sup>. Toutefois le succès de cette opération n'est que partiel<sup>2)</sup>, et ces divers auteurs ont dû le parfaire finalement par la préparation et le fractionnement des semicarbazones obtenues de la partie d'essence enrichie en menthones.

La préparation des semicarbazones sans indication sur leur pouvoir rotatoire et la régénération des cétones pour l'hydrolyse sulfurique (*Barrowcliff*) ou oxalique (*Hugh, Kon, Linstead*) ne peuvent renseigner sur la nature exacte du mélange de menthones<sup>3)4)</sup>.

Il est donc préférable d'éliminer les éléments alkéniques qui accompagnent les menthones par l'oxydation avec la solution à 2% de permanganate de potassium ainsi que l'on fait *Zeitschel, Eck* (loc. cit.) afin d'isoler l'isomenthone d'une fraction d'essence de géranium, et cette technique est améliorée par l'adjonction de sulfate d'ammonium<sup>5)</sup>. Il est alors possible d'isoler au prix de stéréomutations d'importance très réduite des mélanges presque purs de menthone et d'isomenthone.

La distinction de ces deux cétones peut être effectuée par l'examen des produits d'hydrogénation (*Zeitschel, Eck*) ou par la séparation des chlorhydrates d'oximes<sup>6)7)</sup>. Cette dernière méthode a été utilisée ici à côté de la méthode beaucoup plus simple qui consiste à déterminer l'influence des dissolvants mentionnée plus haut sur le pouvoir rotatoire du mélange de cétones.

Le chlorhydrate d'oxime de *d*-isomenthone isolé était presque pur d'après la comparaison de ses caractères avec ceux décrits par *Beckmann*.

|                        | <i>ce travail</i>      | <i>Beckmann</i> |
|------------------------|------------------------|-----------------|
| p. de f. . . . .       | 129—129,5° et 130—131° | 132°            |
| $[\alpha]_D$ . . . . . | + 33,40° et + 34,55°   | + 36,5°         |

Le chlorhydrate d'oxime de *l*-menthone n'a pu être obtenu ainsi par la technique de cet auteur. Nous avons concentré l'oxime de la *l*-menthone par l'hydrolyse partielle du mélange des chlorhydrates d'oximes isolé comme sous-produit, selon *Hiraidzumi*, ce qui a établi la présence de *l*-menthone. Un essai d'accentuation de cette concentration par chromatographie sur alumine *Brockmann*, en solution benzénique, n'a pas donné de résultat satisfaisant.

L'absence de *d, l*-menthones a été témoinnée par la transformation du mélange de menthones en acétate d'énol-menthone selon *Schmidt*<sup>8)</sup>. Cet acétate  $[\alpha]_D = +69,60^\circ$  correspond aux énantiomorphes purs et l'on sait qu'il est le produit commun des réactions de la *l*-menthone et de la *d*-isomenthone.

<sup>1)</sup> *Hugh, Kon, Linstead, Soc. 1927, 2591.*

<sup>2)</sup> *Hugh, Kon, Linstead* ont approfondi l'élimination de la pulégone par l'action d'amalgame d'aluminium en présence d'éther (Cfr. *Harries, Roeder, B. 32, 3367 (1899).*)

<sup>3)</sup> *Beckmann, B. 42, 849 (1909).*

<sup>4)</sup> *Zeitschel, Eck, J. pr. [2] 133, 367 (1932).*

<sup>5)</sup> *Naves, Angla, Ann. chim. anal. [7] 23, 242 (1941).*

<sup>6)</sup> *Beckmann, B. 42, 846 (1909).*

<sup>7)</sup> *Hiraidzumi, Anniversary volume dedicated to Prof. Chikashige, 99, Kyoto (1930).*

<sup>8)</sup> *Schmidt, Ber. Schimmel, 1938, 131.*

Il semble donc assuré que l'essence de menthe pouliot renferme de la *d*-isomenthone et de la *l*-menthone, à l'exclusion de *d,l*-menthones. On peut en déduire que la phyto-genèse de ces cétones dépend immédiatement de transformations de la *d*-pulégone, de la pipéritone ou de l'isopipériténone, alors que la pipériténone résulte vraisemblablement de l'isomérisation d'isopipériténone (ou peut-être et concurremment de la décyclisation de verbénone)<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>.

### Partie expérimentale.

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

Les points de fusion sont corrigés.

*Essai de distillation fractionnée d'une essence renfermant de la l-menthone, de la d-isomenthone, de la pipériténone.* Cette essence, d'origine portugaise répondait à l'analyse suivante:

$$d_4^{20} = 0,9344; n_D^{20} = 1,4848; n_F - n_C \times 10^4 = 122,0; \alpha_D = + 11,56^{\circ};$$

Cétones (*Burgess*) = 91%; cétones (oximation) = 98%.

40 gr. ont été distillés dans une colonne *Widmer* à 10 tores.

| N° de fraction | Temp. de distillation (t°/2,1 mm) | poids de fraction (gr.) | poids distillé | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | n <sub>F</sub> - n <sub>C</sub> × 10 <sup>4</sup> | δ     | α <sub>D</sub> <sup>20</sup> |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|---|-------|------------------------------|
| 1              | 53—62                             | 1,9                     | 1,9            | 0,8012                       | 1,4510                       | 86  | 96    | - 3,24 <sup>o</sup>          |
| 2              | 62—66                             | 3,1                     | 5,0            | 0,9067                       | 1,4593                       | 92  | 102   | + 3,68 <sup>o</sup>          |
| 3              | 66—69                             | 4,2                     | 9,2            | 0,9154                       | 1,4669                       | 100   | 109,5 | + 13,52 <sup>o</sup>         |
| 4              | 69—71                             | 4,5                     | 13,7           | 0,9223                       | 1,4739                       | 115   | 119   | + 14,76 <sup>o</sup>         |
| 5              | 71—72                             | 4,2                     | 17,9           | 0,9302                       | 1,4795                       | 118,5   | 127   | + 17,92 <sup>o</sup>         |
| 6              | 72—73                             | 5,0                     | 22,9           | 0,9358                       | 1,4854                       | 119,5   | 128   | + 20,80 <sup>o</sup>         |
| 7              | 73—75                             | 4,6                     | 27,5           | 0,9393                       | 1,4876                       | 129   | 134   | + 21,68 <sup>o</sup>         |
| 8              | 75—86                             | 2,5                     | 30,0           | 0,9406                       | 1,4890                       | 131   | 139   | + 22,20 <sup>o</sup>         |
| 9              | 86—95                             | 3,8                     | 33,8           | 0,9780                       | 1,5186                       | 174   | 178   | + 1,28 <sup>o</sup>          |
| 10             | 95—96                             | 1,9                     | 35,7           | 0,9778                       | 1,5252                       | 189   | 193,5 | 0 <sup>o</sup>               |
| Résidu:        |                                   | 1,7                     | 37,4           |                              |                              |   |       |                              |

*Isolement de 1-méthyl-cyclohexanone-(3) et de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3).* La fraction p. d'éb. = 50—55<sup>o</sup>/2 mm., pesant 880 gr., obtenue de 294 kg. de l'essence précitée a été redistillée systématiquement en suivant la répartition des cétones par l'oximation. Il a été isolé finalement 185 gr. d'une fraction p. d'éb. 52—54,5<sup>o</sup>/2 mm.; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4577; indice de carbonyle = 185. Après boratisation exécutée de la manière usuelle, avec 26 gr. d'acide borique, il a été obtenu 101 gr. de produits non estérifiables; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4688; indice de carbonyle = 326 et 71 gr. d'alcools n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4294.

<sup>1)</sup> *Naves*, Technik, Industrie und Schweiz. Ch.-Z. **25**, 203 (1942).

<sup>2)</sup> Cfr. *Hückel*, J. pr. [2] **157**, 225 (1941).

Cette fraction alcoolique est presque entièrement constituée d'un alcool *d*-octylique secondaire p. d'éb. 53—54°/2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8248$ ;  $n_D^{20} = 1,4277$ ,  $n_F - n_C \times 10^4 = 76,5$ ;  $\delta = 91,1$ ;  $[\alpha]_D = + 8,73^0$ ;  $M_D = 40,57$ ; calc. = 40,67, dont l'allophanate a p. de f. = 182—182,5°.

3,980 mgr. de l'alcool ont donné 10,775 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,895 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O      Calculé C 73,76    H 13,94%

                  Trouvé „ 73,84    „ 13,76%

3,940 mgr. de l'allophanate ont donné 8,020 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,305 mgr. H<sub>2</sub>O

4,145 mgr. de l'allophanate ont donné 0,490 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 729 mm.)

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>    Calculé C 55,51    H 9,24    N 12,96%

                  Trouvé „ 55,51    „ 9,39    „ 12,99%

La nature secondaire est établie par le taux de phtalisation pyridinée (55,2%, 18 h. à froid<sup>1)</sup>; 81,8%, 1 h. au bain-marie<sup>2)</sup>).

La fraction cétonique a été résolue par distillation systématique dans une colonne *Widmer* de 30 tores en deux fractions principales qui ont été transformées en semicarbazones. Après purification par cristallisations fractionnées dans l'alcool, il a été obtenu 41 gr. de la semicarbazone p. de f. 178—178,5° de la 1-méthyl-cyclohexanone-(3) (A) et 27 gr. de la semicarbazone p. de f. 198,5—199° de la méthyl-cyclohexène-1-one-(3) (B) (essais de mélange). Les cétones ont été régénérées par hydrolyse en présence d'acide oxalique et les caractères des préparations correspondantes sont les suivants:

A: p. d'éb. = 52—52,5°/2 mm.; 167—168°/732 mm.;  $d_4^{20} = 0,9155$ ;  $n_D^{20} = 1,4439$ ;

$n_F - n_C \times 10^4 = 84,0$ ;  $\delta = 91,7$ ;  $[\alpha]_D = + 12,92^0$

B: p. d'éb. = 53—53,5°/2 mm.; 171—172°/732 mm.;  $d_4^{20} = 0,9689$ ;  $n_D^{20} = 1,4947$ ;

$n_F - n_C \times 10^4 = 140$ ;  $\delta = 144,5$ ;  $[\alpha]_D = \text{nul}$ .

*Concentration et identification des menthones.* — Les essais ont été effectués à partir des fractions suivantes, isolées au cours de distillations industrielles.

Essence à menthone dominante:

1ère fraction: 1% de l'essence;  $d_4^{20} = 0,8939$ ;  $n_D^{20} = 1,4546$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 87,5$ ;

2ème fraction: 1,25% de l'essence;  $d_4^{20} = 0,9083$ ;  $n_D^{20} = 1,4614$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 89,9$ ;

Cétones (*Burgess*) = 20,5%; (oximation) = 72,8%

Cétones (*Burgess*) = 20,5%; (oximation) = 85,3%

Essence à isomenthone dominante:

fraction: 0,9% de l'essence;  $d_4^{20} = 0,9180$ ;  $n_D^{20} = 1,4719$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 103,7$

Cétones (*Burgess*) = 32%; (oximation) = 89%

L'oxydation permanganique a été appliquée à 100 gr. du mélange menthonique et à un poids égal de la fraction isomenthonique, en suivant le mode opératoire déjà utilisé<sup>3)</sup> et en mettant en œuvre des quantités de réactifs quadruples. Il a été obtenu en fin d'opérations:

<sup>1)</sup> *Radcliffe, Chadderton, Perfumery and Essential Oil Rec.* **26**, 350 (1926); *Glichitch, Naves, Parfums France* **11**, 210, 235 (1933); *Chimie Industrielle* **29**, 1024 (1933).

<sup>2)</sup> *Radcliffe, Chadderton, ibid.* 352; Taux de phtalisation d'alcools secondaires et bibliographie: *Naves, Grampoloff, Helv.* **25**, 1510 (1942).

<sup>3)</sup> *Naves, Angla, Ann. chim. anal.* [7] **23**, 232 (1941).

|                         | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $n_F - n_C \times 10^4$ | $\alpha_D$ | Cétones %<br>(oxima-<br>tion) | Poids  |
|-------------------------|------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------------|--------|
| fraction menthonée . .  | 0,9011     | 1,4523     | 85,6                    | + 1,13°    | 96,5                          | 56 gr. |
| fraction isomentionée . | 0,9063     | 1,4564     | 88,4                    | + 58,76°   | 92,8                          | 35 gr. |

| $[\alpha]_D$            | sans<br>dissolvant | chloroforme<br>c = 20 | alcool benzylique<br>c = 20 |
|-------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| fraction menthonée . .  | + 1,25°            | + 3,28°               | + 7,05°                     |
| fraction isomentionée . | + 64,84°           | + 72,56°              | + 65,60°                    |

(Les mesures en solution étant approchées dans l'intervalle  $\pm 0,10^\circ$ .)

15 gr. de chacun de ces produits ont été traités dans 45 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique à 90 % par 9 gr. (1,3 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,40 gr. (1,3 mol.) d'hydrogénocarbonate de sodium. Le lendemain, chaque préparation a été additionnée de 100 cm<sup>3</sup> d'eau salée, extraite par l'éther et distillée à court trajet sous la pression de 0,15 mm.

Il a été obtenu, après 0,8 et 0,2 gr. de têtes :

de la fraction menthonée: 13,5 gr. d'huile visqueuse:  $[\alpha]_D + 0,80^\circ$  (alcool; c = 5)  
de la fraction isomentionée: 12,8 gr. d'huile visqueuse:  $[\alpha]_D + 33,10^\circ$  (alcool; c = 5)

*Beckmann*<sup>1)</sup> a indiqué pour les oximes des:

*l*-menthone . . . .  $[\alpha]_D = -42,5^\circ$  ( $-39,6^\circ$ : *Read, Hendry*<sup>2)</sup>),

*d*-isomentione . . .  $[\alpha]_D = +41^\circ$ .

Par conséquent le mélange d'oximes de la fraction menthonée renfermait des proportions approximativement égales de *l*-menthone et de *d*-isomentione et celui obtenu de la fraction isomentionée environ 8 à 9 % de *l*-menthone.

Chacune de ces fractions<sup>3)</sup> a été dissoute dans 45 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et ces solutions ont été saturées d'acide chlorhydrique sec entre  $-5^\circ$  et  $0^\circ$  en observant attentivement la précipitation de chlorhydrate afin d'éviter d'employer un excès superflu et nuisible d'acide. L'éther a été évaporé à basse température et les produits chlorhydratés ont été placés au-dessus de chaux sodée dans un exsiccateur à vide maintenu au voisinage de  $0^\circ$ . Toutes ces opérations ont été menées rapidement afin de prévenir l'inversion active au contact d'acide chlorhydrique (*Hiraidzumi*, loc. cit.<sup>4)</sup>). Alors que la seconde

<sup>1)</sup> *Beckmann*, B. **42**, 847 (1909).

<sup>2)</sup> *Read, Hendry*, B. **71**, 2544 (1938).

<sup>3)</sup> Technique de *Beckmann*, B. **42**, 846 (1909).

<sup>4)</sup> Réaction que *Hiraidzumi* rapproche de l'inversion de *Walden*.

préparation était cristallisée le lendemain, la première ne l'était que le 3ème jour. Les produits ont alors été essorés au vide sur verre fritté G.G. 2, les cristaux ont été lavés avec 10 cm<sup>3</sup> d'hexane refroidi à 0° et essorés sous pression. Ils ont été recristallisés dans un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'hexane.

Il a été obtenu de la fraction menthonnée 3,6 gr. de chlorhydrate d'oxime de *d*-isomenthone, p. de f. = 129—129,5°;  $[\alpha]_D = +33,40^{\circ}$  et de la fraction isomenthonnée 11 gr. du même produit, p. de f. = 130—131°;  $[\alpha]_D = +34,55^{\circ}$ .

Seules les liqueurs de lavage et de cristallisation du premier produit, réunies, ont été traitées plus avant. Après addition d'eau salée chargée d'hydrogénocarbonate de sodium, isolement de la couche hexanique, extraction à l'éther, évaporation de l'éther et de l'hexane, il a été obtenu 10,5 gr. d'huile visqueuse. Ce produit dissous dans l'éther anhydre a été traité derechef par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate d'oxime de la *l*-menthone a été hydrolysé selon *Hiraidzumi*<sup>1)</sup>. Par agitation avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau froide une masse gluante a été précipitée. Elle a été broyée durant plusieurs minutes dans l'eau, avec une spatule, puis dans 10 cm<sup>3</sup> d'éther froid et le produit essoré sur plaque poreuse et séché dans l'exsiccateur à vide, pesant 1,6 gr., a été recristallisé dans l'alcool absolu, il avait p. de f. = 129—130°. L'eau-mère, d'aspect laiteux, a été centrifugée dans un tube à fond conique. Le premier dépôt a été éliminé (2,4 gr.; p. de f. = 95—105°) et la suspension restante a été extraite par l'éther, l'extrait éthéré lavé par 100 cm<sup>3</sup> de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 8% a donné, après évaporation de l'éther, 5 gr. d'oxime,  $[\alpha]_D = -16,42^{\circ}$ , renfermant par conséquent, approximativement 30% d'oxime de *d*-isomenthone.

La recherche des *d*,*l*-menthones dans les fractions résultant du traitement permanganique a été effectuée en préparant l'acétate de menthénol (énol-menthone) selon *Schmidt*. 15 gr. de chacune des fractions ont été introduits en 4 heures entre —4° et 0° dans le réactif préparé avec 25,5 gr. d'anhydride acétique et 10 gr. d'acide ortho-phosphorique. Le lendemain le produit, maintenu dans l'intervalle autour de 0°, a été versé dans l'eau et extrait à l'éther. Il a distillé dans l'un et dans l'autre cas à 81—82°/3 mm.; I. E. = 278—280,2;  $\alpha_D = +69,60^{\circ}$  et  $+66,44^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0,9422$ ;  $n_D^{20} = 1,45449$ ;  $n_D^{20} = 1,45710$ ;  $n_F^{20} = 1,46343$ ;  $n_F - n_C \times 10^4 = 89,4$ ;  $\delta = 94,9$ ;  $RM_D = 56,71$  (Calculé, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{M}_1 = 56,60$ ).

*Identification de pipéritone.* La pipéritone a été recherchée dans une fraction de distillation intermédiaire entre la pulégone et la pipériténone. Après redistillations systématiques il a été isolé une fraction (0,3% de l'essence) qui avait pour caractères: p. d'éb. = 82°/2,5 mm.;  $d_4^{20} = 0,9371$ ;  $n_D^{20} = 1,4892$ ;  $\alpha_D = -3,10^{\circ}$ . 4 gr. de cette fraction ont été traités par 4 gr. de phényl-4-semicarbazide en présence de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool et de 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, à la température du laboratoire. Il a été essoré, après 4 h. de contact: 3,25 gr.; après 18 h.: 2,4 gr.; après 42 h.: 2 gr.; après 120 h.: 1 gr. de

<sup>1)</sup> *Hiraidzumi*, Anniversary volume dedicated to Prof. *Chikashige*, 99, Kyoto (1930).

produits. Ces mélanges ont été résolus par épuisement et cristallisations avec l'alcool à 95 % puis avec le benzène. La teneur en phényl-4-semicarbazone de la *d*-pulégone est élevée dans les produits isolés après 4 h. et 18 h., elle est faible dans les autres.

Il a été obtenu finalement 2,8 gr. de phényl-4-semicarbazone de *d*-pulégone et 5,6 gr. de phényl-4-semicarbazone de *d,l*-pipéritone. La phényl-4-semicarbazone de *l*-pipéritone, cétone qui constituait vraisemblablement une partie du mélange initial, n'a pu être isolée. Il est notoire que les pipéritones actives sont aisément racémisées<sup>1)</sup>. La pipériténone, traitée dans ces conditions ne donne pas de phényl-4-semicarbazone.

La phényl-4-semicarbazone de *d*-pulégone cristallisée de l'alcool se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques de 3 à 4 mm. de long, incolores, durs, de p. de f. = 142—143° (essai de mélange).

3,870 mgr. subst. ont donné 10,180 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,830 mgr. H<sub>2</sub>O  
4,060 mgr. subst. ont donné 0,5419 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25,5°; 735 mm.)

|   |           |       |      |        |   |        |
|---|-----------|-------|------|--------|---|--------|
| C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> ON <sub>3</sub> | Calculé C | 71,52 | H    | 8,13   | N | 14,73% |
|   | Trouvé    | 71,71 | 8,18 | 14,76% |   |        |

La phényl-4-semicarbazone de *d,l*-pipéritone, cristallisée du benzène, est sous la forme d'aiguilles flexibles amassées en un feutre léger, de couleur rose chair pâle, p. de f. = 191—192° (essai de mélange).

4,130 mgr. subst. ont donné 10,820 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,970 mgr. H<sub>2</sub>O  
3,760 mgr. subst. ont donné 0,5067 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°; 735 mm.)

|   |           |       |      |        |   |        |
|---|-----------|-------|------|--------|---|--------|
| C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> ON <sub>3</sub> | Calculé C | 71,52 | H    | 8,13   | N | 14,73% |
|   | Trouvé    | 71,45 | 8,05 | 14,93% |   |        |

*Action du sulfite de sodium et oximation des menthone, isomenthone, pulégone, pipéritone, pipériténone*<sup>2)</sup>). L'essai par la technique de *Burgess* a été prolongé durant 3 heures sous une agitation continue, à la température du bain-marie bouillant. Les lectures ont été effectuées après complet refroidissement. En présence de pipériténone il convient de tenir compte des circonstances mentionnées précédemment, et spécialement du fait qu'un excès d'alcali entraîne la scission rapide de la combinaison formée<sup>3)</sup>.

L'oximation a été effectuée par la technique référée plus haut mais ainsi modifiée: une solution alcoolique 0,5-n. d'acide chlorhydrique a été substituée à la solution aqueuse 0,5-n. d'acide sulfurique utilisée pour titrer l'excès d'hydroxylamine; la réaction d'oximation a été poursuivie par un reflux de 6 heures au bain-marie (pour les essences). Les prises d'échantillon ont été d'environ 0,9 gr.

A titre de comparaison les cétones ont été éprouvées par l'oximation à la température du laboratoire.

<sup>1)</sup> Voy. p. ex. *Read, Smith, Soc.* **1923**, 2267.

<sup>2)</sup> Cfr. au sujet de la pulégone et de la pipériténone: *Naves, Helv.* **25**, 738, 739 (1942).

<sup>3)</sup> *Naves, Papazian, Helv.* **25**, 1032 (1942).

| % titré                        | Pipéritone | Pulégone | Pipéri-<br>ténone | Menthone | Iso-<br>menthone |
|--------------------------------|------------|----------|-------------------|----------|------------------|
| selon <i>Burgess</i> . . . . . | 100        | 100      | 99,5              | 2        | 7                |
| oximation t. lab. 3 h. . .     | 65,7       | 32,4     | 25,7              | 97,4     | 92,9             |
| oximation t. lab. 6 h. . .     | 71,7       | 38,2     | 30,9              | 97,5     | 93,6             |
| oximation reflux 3 h. . .      | 86,0       | 91,5     | 72,3              | 98,2     | 94,6             |
| oximation reflux 6 h. . .      | 97,5       | 99,8     | 90,5              | 98,3     | 95,8             |

Cette technique d'oximation est plus aisée à mettre en œuvre et plus fidèle que celle de *Vandoni*, *Desseigne* précédemment utilisée<sup>1)</sup>.

### RÉSUMÉ.

Les caractères analytiques des essences de menthe pouliot produites aujourd'hui dans la Péninsule Ibérique et au Maroc diffèrent souvent de ceux des essences traditionnelles. Ceci est lié principalement à la présence de *l*-menthone, de *d*-isomenthone, de pipériténone, à côté de la *d*-pulégone. Les essais qui permettent de reconnaître la présence et les proportions de ces divers constituants ont dû être variés et approfondis. En outre de ces cétones, il a pu être décelé un alcool *d*-octylique secondaire, de la pipéritone et des traces de 1-méthyl-cyclohexanone-(3) et de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3).

Je tiens à remercier M. le Dr. *J. Perret* pour le concours qu'il a apporté au contrôle analytique de multiples échantillons d'essences et à l'examen des cétones isolées.

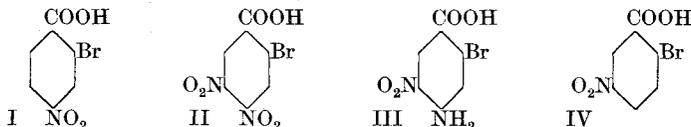
Laboratoires scientifiques de  
*L. Givaudan & Cie. S.A.*, Vernier-Genève.

## 22. Sur l'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque

par *Henri Goldstein* et *Giacomo Gianola*.

(24 XII 42)

Par nitration de l'acide 4-nitro-2-bromo-benzoïque (I), nous avons obtenu l'acide 4,5-dinitro-2-bromo-benzoïque (II).



Pour prouver que le second groupe nitro est situé en position 5, nous nous sommes basés sur les réactions suivantes :

1<sup>o</sup> Sous l'action de l'ammoniaque, l'acide dinitré se transforme en acide 5-nitro-4-amino-2-bromo-benzoïque (III); en éliminant le groupe amino par réaction diazoïque, nous avons obtenu l'acide

<sup>1)</sup> *Naves*, loc. cit.