

**LA DÉSHYDRATION DES ALCOOLS TERPÉNIQUES CYCLIQUES
PAR LA TERRE ACIDE JAPONAISE.
(RECHERCHES SUR L'ESSENCE DE CAMPHRE VI)**

Par **Kashichi ONO.**

Reçu le 6 octobre 1923. Publié le 28 novembre 1923.

J'ai montré antérieurement⁽¹⁾ que l'hydrate de terpène se transforme en para-cymène et en para-menthane par l'action catalytique de la terre acide Japonaise. Au cours de mes recherches ci-dessus sur l'hydrate de terpène, j'ai supposé que cet alcool aurait également donné d'abord en terpinéol et ensuite dipentène par déshydratation de la terre acide Japonaise, mais je n'ai pu l'isoler.

Des présentes recherches ont été entreprises pour établir si les alcools terpéniques peuvent être déshydratés dans la phase liquide par l'action catalytique de la terre acide Japonaise, et pour confirmer si mon explication du mécanisme était correcte.

1° La terre acide Japonaise. C'est la terre de Fuller Japonaise ayant une poudre blanche un peu brunâtre et elle a la composition suivante :

| | |
|----------------------------------|---------|
| Silice | 63.71 % |
| Alumine | 14.43 % |
| Oxyde ferrique | 3.72 % |
| Chaux | 1.33 % |
| Magnésie | 1.63 % |
| Oxydes de potassium et de sodium | 0.53 % |
| Perdu de calcination | 14.97 % |
| | 100.32 |

2° Hydrate de terpène. 200 gr. de l'hydrate de terpène est mélangé avec 20 gr. de la terre acide Japonaise⁽²⁾ dans un ballon distillant avec un réfrigérant à reflux incliné. Le ballon est placé au bain d'huile et chauffé progressivement à presque 200°. On obtient, en distillant de l'eau et de la terpène par la déshydratation. Après avoir chauffé presque 30 minutes une violente réaction se déclare, et le produit abondant se distille. La terre acide Japonaise se change en violet-brun. Les produits ainsi obtenus ont des propriétés suivantes :

| | Rendement | d_4^{26} | n_D^{26} |
|-------------------|-----------|------------|------------|
| L'huile distillée | 66.6 gr. | 0.8703 | 1.4710 |
| Le résidu | 53.1 | 0.9734 | 1.5014 |

(1) *The Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 9 (1925), 153.

(2) La terre acide Japonaise a été desséchée à 100°.

En rectifiant sous 11.5–12 mm. de l'huile distillée, on obtient les fractions suivantes :

| | | |
|-----|----------|----------|
| I | à 90° | 22.9 gr. |
| II | 90–95° | 19.3 gr. |
| III | 95–125° | 8.1 gr. |
| IV | 125–140° | 1.9 gr. |

Les fractions I (Eb. à 90°) et II (Eb. 90–95°) étaient redistillées sous pression ordinaire sur le sodium métallique.

| | | | d_4^{25} | n_D^{25} |
|---|----------|---------|------------|------------|
| A | 173–175° | 3.2 gr. | 0.8403 | 1.4660 |
| B | 175–176° | 21.4 | 0.8418 | 1.4669 |
| C | 176–177° | 6.7 | 0.8424 | 1.4688 |
| D | 177–180° | 6.2 | 0.8456 | 1.4701 |

L'analyse de la seconde fraction (B) a donné les résultats suivants :

Analyse : 0.2109 gr. subst. donne 0.6798 gr. CO_2 et 0.2196 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.90 ; H = 11.69. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, C = 88.15 ; H = 11.85 %.) Réfraction moléculaire : Trouvé, 44.55 ; Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_2$, 45.246.

On dissout 5.4 c.c. de la seconde fraction (B) dans 16.2 c.c. du mélange de poids égaux d'alcool amylique et d'éther et on y ajoute goutte à goutte 2.8 c.c. de brome dissous dans un mélange d'alcool amylique et d'éther, tout en refroidissant. Après avoir laissé reposer une nuit, sous l'addition de quelques gouttes de l'eau, on obtient les cristaux blancs. Ils se fondent à 124° après plusieurs récrystallisations dans l'acétate d'éthyle. C'est le tétra-bromure de dipentène qui est identique à celui décrit par les autres savants.

Les fractions III (Eb. 95–125°) et IV (Eb. 125–140°) ont été réfractionnées sous 11.5 mm., et ont donné :

| | |
|----------|---------|
| 46–95° | 4.3 gr. |
| 95–104° | 0.5 gr. |
| 104–107° | 2.5 gr. |
| 107–110° | 1.3 gr. |

Quand on traite la fraction bouillant vers 104–107° sous 11.5 mm. ($d_4^{25} = 0.9689$, $n_D^{25} = 1.4759$) par l'isocyanate de phényl d'après O. Wallach⁽¹⁾, on obtient la phényluréthane en fines aiguilles, après récrystallisation dans l'alcool, fondant à 112–113°. C'est la phényluréthane de α -terpinéol, qui était déjà obtenue par O. Wallach.⁽¹⁾

(1) *Liebig's Ann. Chem.*, 275 (1893), 104.

En rectifiant le résidu jaune clair avec la fluorescence verte, il passe en grande partie au-dessus de 300° . J'ai pensé que c'est le polymère comme le dipinène et le polyterpène, qui a été déjà signalé par Venable⁽¹⁾.

3° Terpinéol liquide. 50 gr. de terpinéol (Eb. $103-107^{\circ}$ sous 12-14 mm.; $d_4^{20} = 0.9356$; $n_D^{21} = 1.4822$) est chauffé à $190-200^{\circ}$ au bain d'huile avec 5 gr. de la terre acide Japonaise comme dans le cas précédent. Après avoir chauffé presque 20 minutes, il y a lieu une violente réaction et le produit abondant se distille. On obtient 21.7 gr. de l'huile distillée et 19.3 gr. de résidu dans le ballon distillant.

15 gr. de l'huile distillée a été redistillée sous pression ordinaire sur le sodium métallique.

| | | |
|-----|----------|---------|
| I | 170-175° | 1.8 gr. |
| II | 175-178° | 7.6 gr. |
| III | 178-180° | 1.9 gr. |
| IV | 180-185° | 2.1 gr. |

La fraction II (Eb. $175-178^{\circ}$) est redistillée encore sur le sodium métallique

| | |
|----------|---------|
| 169-175° | 1.5 gr. |
| 175-176° | 3.9 gr. |
| 176-180° | 0.8 gr. |

La fraction bouillant vers $175-176^{\circ}$ présente les constantes suivantes :

$d_4^{20} = 0.8424$. $n_D^{20} = 1.4675$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 44.864.

Calculé pour $C_{10}H_{16}F_2$, 45.246.

Analyse : 0.1263 gr. subst. donne 0.4064 gr. CO_2 et 0.1321 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.75; H = 11.69. Calculé pour $C_{10}H_{16}$, C = 88.15; H = 11.85%).

En traitant cette fraction avec le brome, comme au précédent, on obtient le tétrabromure de dipentène fondant à 124° . J'ai donc pu constater que cette fraction bouillant vers $175-176^{\circ}$ était le dipentène.

Le résidu a donné le même résultat comme le cas d'hydrate de terpène.

4° l-Menthol. 50 gr. de l-menthol fondant à $42-43^{\circ}$, $[\alpha]_D^{30} = -46.85^{\circ}$ (en solution alcoolique) est traité à $180-195^{\circ}$ au bain d'huile avec 5 gr. de la terre acide Japonaise. Après presque 20 minutes, il y a lieu une violente réaction et on obtient l'huile distillée ($d_4^{20} = 0.8098$, $n_D^{21} = 1.4481$) avec un rendement de 36.0 gr. et un peu de résidu.

30 gr. d'huile est distillée sur le sodium métallique et on obtient les fractions suivantes :

| | | |
|-----|----------|----------|
| I | 163-166° | 0.3 gr. |
| II | 166-168° | 20.1 gr. |
| III | 168-170° | 6.0 gr. |

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1923), 730.

En rectifiant encore la fraction II bouillant vers 166–168° sur le sodium métallique, on isole la fraction bouillant vers 166–167.5° comme le produit principal et elle présente les constantes suivantes :

$d_4^{27} = 0.8062$. $n_D^{27} = 1.4470$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 45.735, calculé pour $C_{10}H_{18}F_1$, 45.713. $[\alpha]_D^{29} = -3.26^\circ$ (en solution alcoolique).

Analyse : 0.1385 gr. subst. donne 0.4397 gr. CO_2 et 0.1643 gr. H_2O . (Trouvé, C = 86.57; H = 13.26. Calculé pour $C_{10}H_{18}$, C = 86.87; H = 13.13%). Donc le corps obtenu est le l-menthène.

5° d-Bornéol. En chauffant 50 gr. de d-bornéol (F. à 203–204°; $[\alpha]_D^{30} = +29.35^\circ$ en solution alcoolique) pendant presque 30 minutes avec 5 gr. de la terre acide Japonaise au bain d'huile à 210–220°, on obtient 44 gr. de l'huile incolore et très peu de résidu. Dans ce cas je n'ai pu observer une violente réaction comme chacun de ces cas précédents.

30 gr. d'huile est redistillée cinq fois sur le sodium métallique et on obtient les fractions suivantes :

1^{re}. distillation.

| | |
|----------|----------|
| à 155° | 0.7 gr. |
| 155–159° | 0.8 gr. |
| 159–163° | 14.1 gr. |
| 163–166° | 6.4 gr. |
| 166–170° | 3.6 gr. |
| 170–175° | 1.3 gr. |

5^{me}. distillation.

| | | d_4^{31} | n_D^{31} |
|----------|---------|------------|------------|
| 152–158° | 0.7 gr. | 0.8482 | 1.4627 |
| 158–161° | 15.5 | 0.8529 | 1.4638 |
| 161–163° | 3.3 | 0.8537 | 1.4645 |
| 163–165° | 2.0 | 0.8540 | 1.4659 |

La fraction bouillant vers 158–161° a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse : 0.1133 gr. subst. donne 0.3656 gr. CO_2 et 0.1196 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.99; H = 11.80. Calculé pour $C_{10}H_{16}$, C = 88.15; H = 11.85%). $[\alpha]_D^{31} = +23.76^\circ$ (en solution alcoolique). Réfraction moléculaire : Trouvé 43.983, calculé pour $C_{10}H_{16}F_1$, 43.514.

J'ai pensé que cette fraction est un mélange d'un camphène cristallin et liquide. On a pu séparer les deux portions, la majeure partie du camphène cristallin et un peu de camphène liquide, par refroidissement dans la glace et le sel.

A. d-Camphène cristalline. Le cristal, qui se solidifie par refroidissement dans le glace et le sel, est séché sur une plaque poreuse et recristallisé deux fois dans l'alcool. Il fond à 49.5° et présente $[\alpha]_D^{25} = +31.10^{\circ}$ (en solution alcoolique).

Analyse: 0.1075 gr. subst. donne 0.3478 gr. CO_2 et 0.1142 gr. H_2O . (Trouvé, C = 88.22; H = 11.87. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, C = 88.15; H = 11.85%).

B. d-Camphène liquide. Après avoir séparé le camphène cristallin, on obtient un peu de camphène liquide.

$d_4^{27} = 0.8598$ $n_D^{27} = 1.4672$ Réfraction moléculaire: Trouvé, 43.908, calc. pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_1$, 43.513. $[\alpha]_D^{25} = +11.12^{\circ}$ (en solution alcoolique.)

Analyse: 0.1175 gr. subst. donne 0.3789 gr. CO_2 et 0.1224 gr. H_2O . (Trouvé, C = 87.93; H = 11.64. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, C = 88.15; H = 11.85%).

Ce composé a déjà été obtenu par M. le Professeur Komatsu et son collaborateur⁽¹⁾ en deshydratant le d-bornéol en présence de thorine à 400° avec le gaz ammoniacque.

Laboratoire de Saiséi-Shono et Cie., Kobe.

(1) *The Memoirs Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, 6 (1923), 65.