

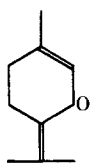
105. Etudes sur les matières végétales volatiles. XVIII¹⁾. Sur l'absorption de la pipériténone et de cétones voisines dans l'ultra-violet

par Y. R. Naves et G. Papazian.

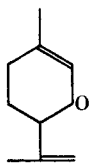
(30. VI. 42.)

Dans une récente communication²⁾, l'un de nous a décrit l'isolement de deux cétones terpéniques découvertes dans l'essence de *Mentha Pulegium* var. *Villosa* Benth. produite au Maroc à partir de plantes *jeunes*. Ces cétones: pipériténone, isopipériténone sont respectivement la p-menthadiène-1,4(8)-one-(3) (I) et la p-menthadiène-1,8(9)-one-(3) (II); elles possèdent donc une relation d'isomérisie qui est courante parmi les constituants terpénoïdiques des huiles essentielles.

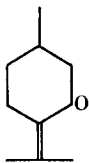
Nous sommes maintenant parvenus à isoler la pipériténone en excluant toute proportion notable de son isomère. Nous avons jugé intéressant de mieux connaître les caractères physico-chimiques de cette cétone, par rapport aux cétones voisines, car elle est un représentant de la classe peu nombreuse des cétones α, α' -diéniques, à laquelle appartient encore l' α -atlantone des essences de cèdre³⁾, cétone qui n'a pu être isolée à l'état pur et dont des dérivés caractéristiques sont malaisément accessibles. En outre, d'un point de vue plus spéculatif, il est intéressant de comparer, en raison de l'inégalité de ses liaisons éthénoïdiques, les caractères de la pipériténone à ceux de la pulégone (III) et de la pipéritone (IV) qui sont les dihydro-pipériténones.



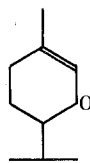
(I)



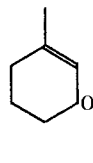
(II)



(III)



(IV)



(V)

A l'isopipériténone que nous n'avons encore pu isoler correspondent la γ -atlantone et la sylvécarvone de Wallach⁴⁾. En outre, il semble que la cyclisation du citral ait livré l'isopipériténol, c'est du moins l'hypothèse qui a été formulée par Zeitschel et Schmidt⁵⁾

¹⁾ XVIIe Communication: Helv. **25**, 984 (1942).

²⁾ Y. R. Naves, Helv. **25**, 732 (1942).

³⁾ Pfau, Plattner, Helv. **17**, 136 (1934).

⁴⁾ Wallach, A. **357**, 74 (1907).

⁵⁾ Zeitschel, Schmidt, J. pr. [2] **133**, 370 (1932).

qui ont interprété par l'analogie de la cyclisation du citronellal en isopulégol la réaction d'abord réalisée par *Verley*¹⁾.

Enfin, il existe un parallélisme qualitatif entre la pipériténone, la pipéritone et la pulégone d'une part, la phorone et l'oxyde de méesityle d'autre part. Toutefois nous ne devons pas négliger que les études classiques de la phorone et de l'oxyde de méesityle aient pu porter sur des mélanges d'isomères différenciés par le déplacement de liaisons éthénoidiques d' α, β en β, γ^2) (isomérisation sur trois « carbonnes » de *Linstead* et coll.³⁾).

Des essais de séparation de la pipériténone et de l'isopipériténone nous ont livré la pipériténone pure, les conditions ayant amené l'isomérisation de la cétone isopropénylique. L'action de l'acide formique étudiée dans la précédente communication⁴⁾ ne laisse pas subsister d'isopipériténone. Déjà *Tiemann* et *Schmidt*⁵⁾ ont obtenu à partir de l'isopulégone les produits d'hydrolyse de la pulégone (cfr. ⁶⁾). L'amalgame de sodium ou d'aluminium⁷⁾ livre des produits condensés, sans enrichissement transitoire appréciable. La pipériténone ne se combine que lentement aux hydrogénosulfites alcalins, elle donne avec la semicarbazide une semicarbazido-semicarbazide très soluble⁸⁾. Elle ne peut être extraite dans les conditions usuelles au moyen du réactif P. (chlorure d'acéthydrazide pyridinium) de *Girard* et *Sandulesco*; cette difficulté réactionnelle est partagée avec le diméthyl-camphre, cité par ces auteurs⁹⁾, nous l'avons reconnue chez les atlantones, les tétrahydro-vétivones¹⁰⁾, elle appartiendrait, d'une manière moins absolue, à des cétones α, β -éthénoidiques comme la cholesténone, la testostérone (cfr. contradict.⁹⁾). Ces caractéristiques de la pipériténone et de l'isopipériténone expliqueraient que de petites proportions présentes dans des huiles essentielles aient échappé aux analystes. (Nous l'avons décelée dans des essences de géranium de l'Afrique du Nord.)

La pipériténone a été éprouvée par l'ozonolyse, par la spectrographie *Raman* (voy. communication XIX). Nous avons tenté de la définir par la vitesse d'addition du chlorure d'iode, en utilisant la technique de *Linstead* et *May*¹¹⁾, appliquée précédemment avec fruit

¹⁾ *Verley*, Bl. [3] **21**, 409 (1899).

²⁾ Cfr. *Harries*, B. **32**, 1328 (1899); *Dupont*, *Menuet*, Bl. [5] **6**, 1215 (1939).

³⁾ *Linstead* et coll., Soc. **1927**, 362, 2579; **1928**, 2343; **1929**, 2139, 2153, 2498, etc.

⁴⁾ *Y. R. Naves*, Helv. **25**, 732 (1942).

⁵⁾ *Tiemann*, *Schmidt*, B. **30**, 28 (1897).

⁶⁾ *Hugh*, *Kon*, *Linstead*, Soc. **1927**, 2592.

⁷⁾ *Harries*, *Roeder*, B. **32**, 337 (1899).

⁸⁾ C'est aussi le cas de la phorone (*Rupe*, *Schlochoff*, B. **36**, 4382 (1903) et des atlantones (*Pfau*, *Plattner*, Helv. **17**, 139 (1934)).

⁹⁾ *Girard*, *Sandulesco*, Helv. **19**, 1100 (1937).

¹⁰⁾ Cfr. *Naves*, *Perrottet*, Helv. **24**, 28 (1941).

¹¹⁾ *Linstead*, *May*, Soc. **1927**, 2565.

à l'étude de la pulégone, de l'isopulégone et de leurs mélanges¹⁾. Nous n'avons pu obtenir des résultats constants.

La coexistence de pipériténone et d'isopipériténone dans l'essence de menthe pouliot doit être soulignée. Nous n'avons aucune assurance que les plantes renferment communément et simultanément les isomères isopropényliques et isopropylidéniques (resp. α et β), coexistence couramment admise il y a quelques années: voy. p. ex. ²⁾ ³⁾. Toutefois il y a six ans environ que l'argument fondamental de cette opinion: la détermination des isomères par l'ozonolyse, a dû être reconsidéré sur la base des indications de la spectrographie *Raman*⁴⁾ et les techniques ont été ajustées⁵⁾. Les atlantones⁶⁾, les turmérone⁷⁾ ont livré par l'ozonolyse de l'aldéhyde formique, mais ce seul argument est incertain⁸⁾. Les vétivones sont isopropylidéniques⁹⁾; la coexistence¹⁰⁾ du terpinolène et du limonène dans l'essence d'orange n'a pu être confirmée¹¹⁾; le caryophyllène de l'essence de girofle ne serait pas le mélange des hydrocarbures isopropénylique et isopropylidénique¹²⁾ mais un sesquiterpène isopropénylique¹³⁾. La présence d'isopulégone dans les essences de menthe pouliot, annoncée par *Grignard et Savard*¹⁴⁾ a été démentie par *Hugh, Kon, Linstead*¹⁵⁾ qui ont considéré les préparations d'isopulégone de *Grignard et Savard* comme des mélanges de pulégone et de menthones. Les auteurs britanniques ont souligné que la grande sensibilité de l'isopulégone au contact de divers réactifs rend sa présence dans la nature bien improbable. Divers auteurs ont noté l'«appel» des liaisons éthénoïdiques de β, γ en α, β du carbonyle¹⁶⁾.

La *d*-pulégone étudiée est la préparation décrite précédemment par l'un de nous¹⁷⁾. La *d, l*-pipéritone a été obtenue d'essence d'*Eucalyptus Dives* de la manière suivante: la *l*-pipéritone déjà partiellement racémisée au cours de la distillation de l'essence a été traitée par une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu suivant *Read et Smith*¹⁸⁾. La cétone pure a été obtenue par l'hydrolyse de l' α -semi-

1) *Hugh, Kon, Linstead*, Soc. **1927**, 2592.

2) *Cahn, Penfold, Simonsen*, Soc. **1931**, 3136.

3) *Pfau, Plattner*, Helv. **17**, 138 (1934).

4) *Naves, Brus, Allard*, C. r. **200**, 1112 (1935); cfr. *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 22 (1941). C'est ainsi que les essences de géranium ne semblent pas renfermer d' α -citronellol (*Goethals*, Bull. Cl. Sc. Acad. Roy. Belg. [5] **25**, 106 (1939); *Naves, Angla*, Ann. chim. anal. **23**, 230 (1941)).

5) *Doeuvre*, Bl. [5] **3**, 615 (1937).

6) *Pfau, Plattner*, Helv. **17**, 135 (1934).

7) *Rupe, Clar, Pfau, Plattner*, Helv. **17**, 377 (1934).

8) Les α - et γ -atlantones sont directement apparentées aux bisabolènes, or les bisabolènes naturels ou synthétiques consistent essentiellement en isomères isopropylidéniques (cfr. *Ruzicka, van Veen*, A. **468**, 133 (1929).

9) *Pfau, Plattner*, Helv. **23**, 768 (1940); *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 3 (1941).

10) *Escourrou*, Bl. [4] **43**, 1204 (1928).

11) *Naves, Parfums de France* **10**, 170 (1932).

12) *Ramage, Simonsen*, Soc. **1936**, 742.

13) *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 791 (1941).

14) *Grignard, Savard*, C. r. **182**, 422 (1926).

15) *Hugh, Kon, Linstead*, Soc. **1927**, 2591.

16) *Watters*, Diss. St. Andrews, 1929; *Read*, Chem. Rev. **7**, 14 (1930).

17) *Naves*, Helv. **25**, 738 (1942).

18) *Read, Smith*, Soc. **121**, 1863 (1922).

carbazone, p. de f. 225—226° et les caractères observés sur ce produit sont très proches de ceux notés par *Read* et *Smith*¹⁾ et par *Huggett*²⁾ sur des lots de pipéritone tout aussi soigneusement purifiés.

La *l*-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) (V) a été préparée par l'hydrolyse de la pipériténone sous l'action d'acide formique, de la manière précédemment décrite³⁾.

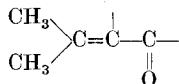
En examinant l'ensemble des caractères de la pulégone et de la pipériténone, on pourrait être tenté de supposer que ces cétones sont, au moins pour une fraction, sous la forme, resp., de carone et de carénone. Il convient d'éliminer préalablement cette hypothèse avant toute discussion physico-chimique approfondie.

Un tel cas d'isomérisie rentrerait dans l'ensemble des tautoméris anneau-chaîne⁴⁾. Il est bien connu d'autre part que dans certains domaines de température le cyclopropane est en équilibre avec le propène⁵⁾.

Cependant on ne peut tirer argument de la production de carane à partir de l'hydrazone de la pulégone⁶⁾ et de celle de Δ^4 -carène à partir de l'hydrazone de la pipériténone⁷⁾. En effet, la formation du cycle triméthylénique utilise l'atome de carbone précédemment cétonique parce que la réduction *Wolff-Kishner* de l'hydrazone de la pipériténone donne le Δ^4 -carène et non le Δ^3 -carène, car aussi *Kishner* a obtenu par la réduction de l'hydrazone de la phorone le 1,1-diméthyl-2-isobutényl-cyclopropane⁸⁾. L'on sait que les carénones n'ont pu jusqu'à présent être isolées⁹⁾.

Tout au plus pouvons-nous admettre la formation transitoire d'une carénone pour expliquer la transformation de la pipériténone en thymol.

Dans l'ensemble des caractères physiques ou chimiques de la pipériténone en égard à la double parenté avec la pulégone et la pipéritone, le caractère pulégoïde est le plus vigoureux. Il est lié au système:



¹⁾ *Read, Smith, Soc.* **123**, 2267 (1923).

²⁾ *Huggett, J. Soc. Chem. Ind.* **60**, 67 (1941).

³⁾ *Naves, Helv.* **25**, 742 (1942).

⁴⁾ *Cfr. Thorpe, Bl. [4]* **33**, 1364 (1923).

⁵⁾ *Tautz, Winkler, J. pr. [2]* **104**, 53 (1922).

⁶⁾ *Kishner, Zavadowski, ж.* **43**, 1132 (1911); *Kishner, ibid.* 1954.

⁷⁾ *Naves, Helv.* **25**, 737 (1942).

⁸⁾ *Kishner, ж.* **45**, 959 (1913).

⁹⁾ *v. Baeyer, B.* **31**, 2069 (1898); *Clarke, Lapworth, Soc.* **97**, 15 (1910); *Penfold, Ramage, Simonsen, Soc.* **1939**, 1497.

qui existe dans l'oxyde de mésityle, la phorone, la camphorone (1-méthyl-3-isopropylidène-cyclopentanone-(2)), les α - et γ -atlantones, l'ar-turmérone et qui appartient aux structures « lidéniques » de *Tschelin-zeff*¹⁾.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de la pipériténone, de la pulégone, de la pipéritone, de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) présentent les caractères généraux des spectres des cétones α , β -éthé-noïdiques²⁾. D'une manière générale, les solutions alcooliques sont plus absorbantes que les solutions hexaniques au-dessous de 3200 à 3300 Å³⁾. Les spectres hexaniques de la pipériténone, de la pipéritone et de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) présentent une structure de bandes fines au voisinage du maximum d'absorption de la bande de basse fréquence. Ce caractère ne se trouve pas dans l'absorption des solutions alcooliques ni dans celle de la solution hexanique de la pulégone. Déjà *Mohler*⁴⁾ a noté ce phénomène en examinant les spectres de la carvone, de la pulégone, de la cholesténone et de l'oxyde de mésityle et il a noté qu'il permettrait de distinguer si la liaison éthénoïdique en α , β d'un carbonyle cétonique est intra-cyclique ou non.

Les maxima d'absorption suivants ont été mesurés, les valeurs $\log \epsilon$ figurant entre parenthèses.

Les déplacements entre les λ max. des solutions hexaniques et alcooliques sont les suivants (le signe + signale le déplacement vers les basses fréquences):

| Bandes de | haute fréquence | basse fréquence |
|--------------------------|--------------------|--------------------|
| Méthyl-cyclohexénone . . | | + 210 |
| Pipéritone. | | + 170 |
| Pulégone | — 85 | + 170 |
| Pipériténone. | — 120 | + 200 |

*Woodward*⁵⁾ généralisant les observations effectuées sur un grand nombre de cétones a admis que le déplacement moyen est de l'ordre de 70 Å. Or, nous constatons que pour la bande de basse fréquence le déplacement est beaucoup plus considérable.

¹⁾ *Tschelinzeff*, Bl. [5] **3**, 1037 (1936); *Tschelinzeff, Nikitin*, Bl. [5] **4**, 1733 (1937).

²⁾ *Bielecki, Henri*, B. **47**, 1690 (1914); *Menschik, Page, Bossert*, A. **495**, 233 (1932); *Woodward*, Am. Soc. **63**, 1123 (1941).

³⁾ Cfr. *Scheibe, Rössler, Backenkohler*, B. **58**, 586 (1925).

⁴⁾ *Mohler*, Helv. **20**, 291 (1937).

⁵⁾ *Woodward*, Am. Soc. **63**, 1123 (1941).

| Bandes principales | limites observées | $\lambda_{\max.}$ (log ϵ) | $\lambda_{\min.}$ (log ϵ) |
|--|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Solutions alcooliques</i> | | | |
| Méthyl-cyclohexénone | 2490 (3,47) | 3180 (1,6) | 2800 (1,17) |
| Pipéritone | 2480 (3,77) | 3240 (1,6) | 2800 (1,02) |
| Pulégone | 2200 (5,04) | 2530 (3,84) 3140 (1,81) | 2365 (3,45) 3030 (1,74) |
| Pipériténone | 2310 (3,75) | { 2430 (3,90) 2790 (3,85) } | { 2310 (3,75) 2640 (3,75) } |
| | | { 3530 (2,08) } | { 3310 (1,95) } |
| <i>Solutions hexaniques</i> | | | |
| Méthyl-cyclohexénone | 2460 (3,47) | 3390 (1,17) | 2790 (0,65) |
| Pipéritone | 2350 (3,78) | 3410 (1,47) | 2710 (0,63) |
| Pulégone | 2200 (4,31) | 2445 (3,90) 3310 (1,70) | 2350 (3,81) 2930 (1,30) |
| Pipériténone | 2215 (3,90) | { palier 2215—2290 (3,90) } | 2535 (3,71) 3140 (1,12) |
| | | { 2670 (3,79) 3730 (1,90) } | |
| <i>Structures de bandes fines.</i> | | | |
| Méthyl-cyclohexénone: $\lambda_{\max.} = 3260$ (1,17); 3540 (1,17); $\lambda_{\min.} = 3310$ (1,12) 3490 (1,08). | | | |
| Pipéritone: inflexions = 3285 (1,33) et 3570 (1,17). | | | |
| Pipériténone: inflexions = 3600 (1,78) et 3890 (1,66). | | | |

L'écart entre λ_{\max} varie donc suivant que l'on étudie des solutions hexaniques ou alcooliques. Il est:

| | hexane | alcool |
|---------------------------|--------|--------|
| Pulégone | 865 | 610 |
| Pipériténone (Bd 2) . . . | 1060 | 740 |

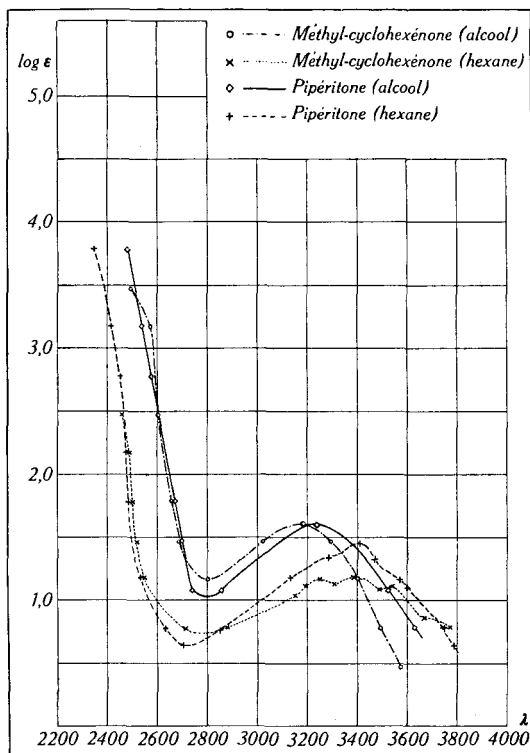


Fig. 1.

La position de la bande d'absorption de haute fréquence des cétones α -éthyléniques a été étudiée systématiquement par Woodward (loc. cit.), qui a pensé pouvoir lier d'une manière précise la situation de cette bande avec la structure substituante du groupement éthénoïdique. Scheibe et Grieneisen ont situé l'absorption chromophorique des cétones saturées à $\lambda_{\max} = 1850 \text{ Å}$, celle des cétones éthénoïdiques conjuguées est décalée, en moyenne de 500 Å^1). Ce déplacement est analogue à celui dû à la conjugaison de deux liaisons éthénoïdiques qui est de $300 \text{ à } 500 \text{ Å}^2$).

¹⁾ Burawoy, Soc. **1939**, 1177; définition de la conjugaison: Burawoy, J. pr. [2] **135**, 145 (1932).

²⁾ Dimroth, Z. angew. Ch. **52**, 545 (1939).

La bande de haute fréquence de la pulégone est rejetée vers le visible par rapport à celles de la méthyl-cyclohexénone et de la pipéritone. Ce fait a déjà été souligné par *Gillam* et coll.¹⁾ et il doit être attribué au déplacement exocyclique de la liaison éthénoïdique²⁾.

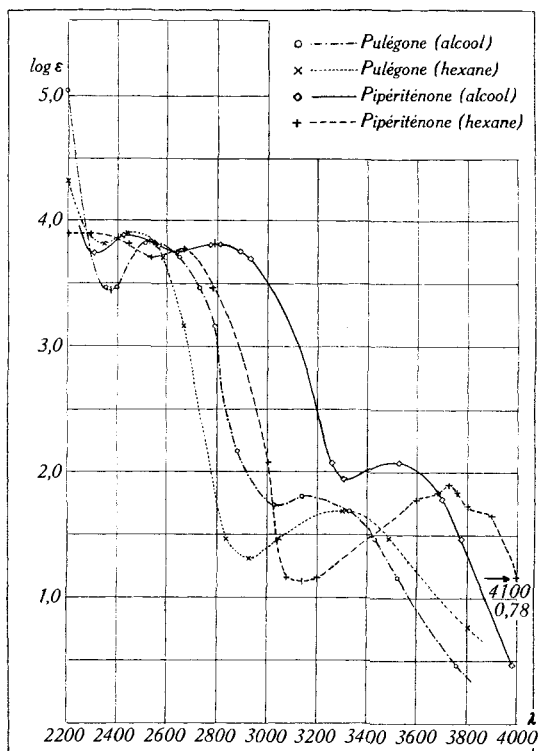


Fig. 2.

En considérant les valeurs $\log \epsilon_{\max}$, il est très apparent que les solutions alcooliques sont plus absorbantes que les solutions hexaniques et que les minima sont plus accusés en solution hexanique.

En cherchant à comparer nos mesures à celles qui ont été effectuées par de nombreux auteurs sur la pulégone^{3 à 10)} et sur la pipéri-

¹⁾ *Gillam, Lynas-Gray, Penfold, Simonsen, Soc. 1941, 68.*

²⁾ Cfr. *Bann, Heilbronn, Spring, Soc. 1936, 1274; Fieser, Campbell, Am. Soc. 60, 160 (1938).*

³⁾ *Crymble, Stewart, Wright, Rea, Soc. 99, 1265 (1911).*

⁴⁾ *Purvis, Soc. 125, 414 (1924).*

⁵⁾ *Savard, C. r. 186, 1436 (1928).*

⁶⁾ *Menschik, Page, Bossert, A. 495, 225 (1932).*

⁷⁾ *Mohler, Helv. 20, 289 (1937).*

⁸⁾ *Lowry, Simpson, Allsopp, Proc. Roy. Soc. [A] 163, 483 (1937).*

⁹⁾ *Simpson, Soc. 1939, 886.*

¹⁰⁾ *Gillam, Lynas-Gray, Penfold, Simonsen, Soc. 1941, 62.*

tone^{1 à 4)}, nous avons éprouvé de grandes difficultés parce que la plupart des auteurs omettent d'indiquer le solvant utilisé et d'expliquer les valeurs numériques: λ_{\max} , intensité d'absorption et parce qu'ils publient des courbes sommairement figurées. Il apparaît encore que beaucoup de préparations étudiées n'ont été qu'imparfaitement purifiées, ce qui peut expliquer des données contradictoires.

L'étude du spectre de la pipériténone est intéressante parce qu'on ne connaît qu'un petit nombre de cétones α, α' -diéniques: la phorone⁵⁾⁶⁾, la santoline⁷⁾, la cholestadiène-1,4-one-(3)⁸⁾, le diméthyl-quinol⁷⁾ et ce curieux corps possédant deux systèmes diéniques en α et α' du carbonyle, obtenu par la condensation de l'aldéhyde α -décahydro-naphtylidène-acétique avec la cyclohexanone⁹⁾.

On compare habituellement la phorone à l'oxyde de mésityle¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾ et les positions des bandes principales ont été ainsi situées par Scheibe (en $m\mu$).

| | Solvant: hexane | | Solvant: alcool | |
|-----------------------|-----------------|--------------|-----------------|--------------|
| Oxyde de mésityle . . | 229,5 (4,1) | 327 (1,6) | 237 (4,1) | 315 (1,94) |
| Phorone | 259 (4,37) | 374,7 (1,91) | 265,5 (4,36) | 354,8 (2,08) |

Dans la pipériténone nous avons à considérer trois bandes d'absorption. *La bande de basse fréquence est influencée de manière déterminante par la liaison éthénoïdique intracyclique*, ainsi que l'exprime la structure de bandes fines constatée sur la solution hexanique. *La bande de haute fréquence est dédoublée*, et les deux éléments sont séparés par un minimum peu accusé. Ce dédoublement est particulièrement marqué en solution alcoolique par rapport à la solution hexanique. *Ce fait témoigne d'une certaine indépendance de l'action des groupements éthénoïdiques sur le groupement cétonique*. Des deux bandes de haute fréquence, celle dont la longueur d'onde est la plus élevée peut correspondre à l'appel de la liaison éthénoïdique pulégonique parce que l'absorption de haute fréquence de la pulégone est décalée vers le visible par rapport à celle de la pipéritone. Nous devons donc comparer les déplacements entre la bande d'absorption de la pulégone et la bande d'absorption « moyenne » de la pipériténone. Ces déplacements sont les suivants:

Solvant hexane
420 et 225 Å

Solvant alcool
350 et 260 Å

¹⁾ Gillam, Lynas-Gray, Penfold, Simonsen, Soc. 1941, 62.

²⁾ Lowry, Lishmund, Soc. 1935, 1313.

³⁾ Mohler, Lohr, Helv. 20, 1183 (1937).

⁴⁾ Cook, Macbeth, Soc. 1938, 1408.

⁵⁾ Scheibe, B. 58, 585 (1925).

⁶⁾ Burawoy, B. 63, 3164 (1930).

⁷⁾ Ruzicka, Cohen, van der Stuyt-Veer, Helv. 21, 1737 (1938).

⁸⁾ Inhoffen, Huan Minton, B. 71, 1723 (1938).

⁹⁾ Dimroth, Jonsson, B. 71, 2659 (1938).

¹⁰⁾ Scheibe, B. 58, 586, 594 (1925).

¹¹⁾ Dimroth, Z. angew. Ch. 52, 546 (1939).

¹²⁾ Gillam, Lynas-Gray, Penfold, Simonsen, Soc. 1941, 66.

alors qu'entre la phorone et l'oxyde de mésityle ils sont:

477 et 300 Å

400 et 285 Å

Au regard des intensités d'absorption, l'accumulation des influences éthénoïdiques entraîne une absorption un peu plus intense. Comparons les valeurs de $\log \varepsilon$:

| | Solvant: hexane | Solvant: alcool |
|-------------------------|--------------------|--------------------|
| Oxyde de mésityle . . . | 1,6 | 1,94 |
| Pipéritone. | 1,47 | 1,6 |
| Pulégone | 1,70 | 1,81 |
| Phorone | 1,91 | 2,08 |
| Pipériténone. | 1,90 | 2,08 |

L'absorption de la pipéritone se ressent de la situation intracyclique de la liaison éthénoïdique. L'absorption de la santonine, de la cholestadiénone et du diméthyl-quinol se ressent de la même cause par comparaison avec celle de la phorone. Nous pourrions l'interpréter en liaison avec la déformation des angles valentiels¹).

Partie expérimentale.

Les points de fusion sont corrigés.

Isolement de pipériténone par l'intermédiaire de sa combinaison hydrogénosulfitique. 100 gr. du mélange de pipériténone et d'isopipériténone ($\alpha_D = -2,10^\circ$) obtenu par la distillation fractionnée de l'essence de menthe pouliot²), ont été agités vivement avec la solution de 160 gr. de sulfite de sodium anhydre dans 600 cm³ d'eau, à 80—90°, en présence de phtaléine du phénol. Il est bon que le milieu soit rendu légèrement alcalin par l'addition de lessive de soude afin de faciliter le départ de la réaction. L'excès de soude a été neutralisé de manière continue par l'addition d'acide acétique en maintenant le p_H dans la zone alcaline au voisinage du point de virement de l'indicateur. Lorsque les quatre cinquièmes environ du mélange des cétones ont disparu, l'opération a été interrompue, la solution aqueuse éliminée a été remplacée par une solution de 40 gr. de sulfite de sodium dans 150 cm³ d'eau et l'opération reprise. Après trois heures d'agitation à 80—90°, au total, l'opération a semblé être terminée, à ce moment, il ne surnageait que des taches huileuses.

La fraction non solubilisée, extraite à l'éther, pesait 0,6 gr.; $d_4^{20} = 0,9421$; $n_D^{20} = 1,5086$; $\alpha_D = -11,76^\circ$.

Les fractions cétoniques combinées avec l'hydrogénosulfite de sodium ont été libérées isolément par l'addition à chacune des solu-

¹) Cfr. Sutton, Faraday **30**, 797 (1934).

²) Naves, Helv. **25**, 739 (1942).

tions refroidies de 125 et 70 gr. de lessive de soude à 32 %, en présence de 150 et 80 cm³ d'éther. Après quinze minutes la libération était intégrale. Il a été ainsi obtenu 86,4 gr. et 11,8 de cétones, et ces deux fractions distillées ont révélé les principaux caractères identiques, suivants:

p. d'éb. = 92°/1,8 mm.; $d_4^{20} = 0,9774$; $n_D^{20} = 1,5294$; $\alpha_D = \pm 0^{\circ},00$

Ozonolyse de la pipériténone. L'ozonolyse a été effectuée par la technique de *Doewre*¹⁾ en milieu mixte d'acide acétique (40 %) et d'acétate d'éthyle (60 %), à 0°, au moyen d'un courant d'oxygène ozoné à 9,3 % au débit de 26,6 mgr. O₃/min. L'absorption d'ozone contrôlée par le dosage de la fraction non absorbée est aisée, contrairement au cas de cétones analogues²⁾. Les proportions d'aldéhyde formique décelées sont très faibles et correspondent au plus à 0,5 % d'isopipéritone. Cette limite a été appréciée par rapport à un témoin renfermant 0,020 mgr. d'aldéhyde formique dans 10 cm³, elle a été éprouvée au moyen du colorimètre photoélectrique de *Lange*. Un tel résultat est généralement tenu pour indécis concernant la recherche du groupement méthylène terminal.

Réactions colorées de la pipériténone, de la pipéritone et de la pulégone, voir tableau p. 1034.

Isolement de pipériténone au moyen d'éthylate de sodium. 10 gr. du mélange de pipériténone et d'isopipériténone ont été dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu ayant absorbé 0,25 gr. de sodium, et le mélange a été effectué et maintenu à 22—24°. Il s'est coloré immédiatement en brun acajou clair et il a foncé par la suite. Après 20 heures l'éthylate a été détruit par l'addition d'acide chlorhydrique et la cétone a été extraite par l'éther après relargage à l'eau salée. Il a été obtenu après distillation 8,9 gr. de pipériténone:

p. d'éb. = 92°/1,8 mm.; $d_4^{20} = 0,9770$; $n_D^{20} = 1,5292$; $\alpha_D = +0^{\circ},02$.

L'ozonolyse ne produit que des traces d'aldéhyde formique. L'effacement du pouvoir rotatoire n'est donc pas dû à une stéréomutation.

Préparation de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3). 50 gr. du mélange de pipériténone et d'isopipériténone ont été traités par l'acide formique³⁾. Il a été obtenu 29,6 gr. de 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) brute qui a été purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone, p. de f. 198,5—199°. Après régénération par l'acide oxalique et distillation il a été isolé 22 gr. de cétone pure:

p. d'éb. = 52—52°5,1/1,6 mm.; $d_4^{20} = 0,9693$; $n_D^{20} = 1,49430$; $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$.

Préparation de d,l-pipéritone. 100 gr. de l-pipéritone provenant de la distillation d'essence d'*Eucalyptus Dives* ont été racémisés au moyen de la solution de 1,2 gr. de sodium dans 100 cm³ d'alcool absolu selon *Read, Smith*⁴⁾. Le produit résultant avait $\alpha_D = -0,82^{\circ}$ et pesait, après rectification, 89 gr. Il a été transformé en semicarbazones au

¹⁾ Ref. Helv. **24**, 22 (1941).

²⁾ *Pfau, Plattner*, Helv. **17**, 135 (1934); *Rupe, Clar, Pfau, Plattner*, Helv. **17**, 377 (1934); voy. encore *Eccott et Linstead*, Soc. **1930**, 914.

³⁾ *Naves*, Helv. **25**, 742 (1942).

⁴⁾ *Read, Smith*, Soc. **123**, 2270 (1923).

| <i>Pas de coloration ou stable qualifient un délai d'observation de 15 minutes</i> | Pipériténone | Pipéritone | Pulégone |
|--|---|--|---|
| V gouttes + 2 cm ³ H ₂ SO ₄ à froid porté à 200° | jaune pâle stable carbonisation: brun | jaune or stable carbonisation: gris | jaune or stable carbonisation: brun |
| V gouttes + 2 cm ³ KOH 0,5-n. alcool porté 30 sec. à l'ébullition | pas de coloration vert olive clair stable | col. chair développée en 2 min. stable saumon clair, stable | pas de coloration pas de coloration |
| V gouttes + 2 cm ³ alcool 70% + V gouttes FeCl ₃ 5% | pas de coloration | pas de coloration | pas de coloration |
| V gouttes + 4 cm ³ Br/CHCl ₃ (1%) V gouttes + excès Br/CHCl ₃ | décolore lentement jaune sale stable | décolore moins lentement vert olive clair stable | décolore lentement saumon clair stable |
| V gouttes + 2 cm ³ alcool + V gouttes sol. nitroprussiate de sodium + 0,5 cm ³ NaOH 15% (R. de <i>Legal</i>) dilué après 2 minutes par 2 cm ³ ac. acétique | violet mauve intense instantané, vire en 15 min. au rouge vineux vire au rouge cerise stable | brun acajou intense, stable acajou foncé stable | brun clair virant au violet mauve gris vert clair |
| idem avec V gouttes pipéridine au lieu de soude dilué après 2 minutes par 2 cm ³ ac. acétique | rouge cerise virant bor- deaux intense stable efface en l'espace de 15 min. | rouge cerise intense acajou foncé stable | saumon très clair jaune pâle |
| V gouttes + 1 cm ³ alcool + 2 cm ³ réactif de <i>Rosenthaler</i> (1% Vanilline, acide chlorhydrique) porté 30 sec. à l'ébull. dilué dans 10 cm ³ eau | vert émeraude fugace vi- rant rouge cerise in- tense stable carmin très intense jaune or | vert fugace, rose vif puis brun intense stable brun très intense décolore | rose, carmin puis violet intense stable mauve intense décolore |

moyen d'acétate de semicarbazide. Les semicarbazones α et β ont été séparées au moyen d'alcool à 70 %¹⁾. Il a été obtenu 75 gr. (60 %) d' α -semicarbazone recristallisée dans l'acide acétique, p. de f. 225 à 226° et 32 gr. de β -semicarbazone recristallisée dans l'alcool, p. de f. 174—176°²⁾. La pipéritone régénérée de 73 gr. d' α -semicarbazone au moyen d'acide oxalique a été distillée. Il en a été obtenu 46 gr. (87 %).

p. d'éb. = 80°/1,8 mm; $d_4^{20} = 0,9328$; $n_D^{20} = 1,48420$; $\alpha_D = \pm 0^{\circ},00$

*Essai d'extraction de pipériténone au moyen du réactif P. de Girard et Sandulesco (Chlorure d'acéthydrazide pyridinium)*³⁾. 10 gr. de pipériténone ont été introduits en 10 minutes dans le mélange bouillant à reflux de 100 cm³ d'alcool méthylique, 10 cm³ d'acide acétique, 10 gr. du réactif. Après 1 heure d'ébullition, le produit a été refroidi et ensuite coulé dans 400 gr. d'eau glacée additionnée de 20 gr. de lessive de soude à 35%. Par extraction à l'éther froid menée rapidement, il a été isolé 9,6 gr. de pipériténone. De la solution aqueuse additionnée de 60 cm³ d'acide chlorhydrique $d = 1,18$ et abandonnée 2 heures au repos, il a été extrait à l'éther 0,3 gr. de produits condensés d'aspect goudronneux.

Spectres d'absorption dans l'ultra-violet. La technique utilisée est celle décrite précédemment⁴⁾, mais nous avons situé d'une manière particulièrement précise les valeurs des maxima et des minima d'absorption en enregistrant photographiquement les spectres à l'aide d'un microphotomètre (*Société genevoise des instruments de physique*) et en superposant les enregistrements solution-solvant.

RÉSUMÉ.

La pipériténone (p-menthadiène-1,4(8)-one-(3)) pure a été obtenue par l'intermédiaire de sa combinaison hydrogénosulfite et son spectre d'absorption dans l'ultra-violet a été étudié parallèlement à ceux de la pulégone, de la pipéritone, de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3). L'ensemble des mesures d'absorption a été discuté et comparé aux indications bibliographiques qui concernent l'oxyde de méситyle, la phorone et d'autres cétones α, α' -diéniques.

Nous tenons à remercier M. le Prof. Briner qui a bien voulu mettre à notre disposition une partie des appareils de mesures physico-chimiques utilisés dans ces recherches.

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

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

¹⁾ Morani, Ann. chim. appl. **14**, 292 (1924).

²⁾ Read, Smith, Soc. **121**, 1863 (1922).

³⁾ Girard, Sandulesco, Helv. **19**, 1096 (1936).

⁴⁾ Susz, Pfau, Plattner, Helv. **20**, 476 (1937); Naves, Perrotlet, Helv. **23**, 919 (1940).