

Essai No. 12.

Amylose de tubercules de pommes de terre  
conc. en amylose 0,198 gr./100 cm<sup>3</sup>  
conc. en enzyme II 0,8 mgr./100 cm<sup>3</sup>

Temps en heures	Maltose hydraté gr./100 cm <sup>3</sup>	Hydrolyse %
1	0,115	58,1
3	0,131	66,2
17	0,131	66,2
17 1/2	Rajeunissement	
20 1/2	0,158	79,8
26 1/2	0,173	87,4
41 1/2	0,181	91,4

Genève, Laboratoire de Chimie organique  
et inorganique de l'Université

108. Études sur les matières végétales volatiles. XIX<sup>1</sup>).  
Parachors, caractères réfractométriques et effet *Raman*  
de la pipériténone et de cétones voisines

par Y. R. Naves et G. Papazian.

(2. VII. 42.)

Dans la précédente communication<sup>1</sup>), nous avons décrit l'obtention à l'état pur de la pipériténone (p-menthadiène-1,4(8)-one-(3)) et étudié son absorption et celle de cétones voisines (1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3), pipéritone, pulégone) dans l'ultra-violet. La présente communication est destinée à étendre notre connaissance des caractères physico-chimiques comparés de ce groupe de cétones.

Les valeurs de parachor figurent dans le tableau ci-après, à côté des valeurs calculées sur la base des incrément de *Sugden*<sup>2</sup>). Les valeurs suivantes ont été précédemment observées pour la pulégone: 390,2<sup>3</sup>) 387,6<sup>4</sup>).

	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	γ t	t	P. mes.	P. calc.
1-Méthyl-cyclohexène-1-one-(3)	0,9659	35,09	24,4°	279,0	277,1
Pipéritone . . . . .	0,9310	30,43	22,6°	383,8	394,1
Pulégone. . . . .	0,9374	31,48	19,5°	384,4	394,1
Pipériténone . . . . .	0,9776	38,02	19,4°	381,3	383,1

<sup>1</sup>) XVIIIe Communication, *Helv.* **25**, 1023 (1942).

<sup>2</sup>) *Sugden*, *Soc.* **1924**, 1178; *Sugden, Wilkins*, *Soc.* **1927**, 142.

<sup>3</sup>) *Manzoni-Ansidei*, *C.* **1938**, I, 3188.

<sup>4</sup>) *Doeuvre, Perret*, *Bl.* [5] **2**, 301 (1935).

La pipéritone et la pulégone s'écartent fortement des valeurs additives et de manière presque identique. La différence entre la méthyl-cyclohexénone et la pipéritone est remarquable, étant donné les analogies que présentent ces cétones dans la plupart des autres domaines. Les écarts mis en évidence avec la pulégone et la pipéritone à l'égard des valeurs de *Sugden* seraient modifiés par la considération des incrément de tension prévus suivant les conceptions de *Mumford* et *Phillips*<sup>1)</sup>, mais nous manquons encore d'un matériel expérimental suffisant.

La dispersion de la réfractivité optique de la méthyl-cyclohexénone a été étudiée par *Auwers* et *Eisenlohr*<sup>2)</sup>, ainsi que celle de la pulégone, également examinée par *Doeuvre* et *Perret*<sup>3)</sup> et par *Simpson*<sup>4)</sup>. Nous avons jugé inutile de reporter dans le tableau suivant les résultats que ce dernier auteur a obtenus dans l'étude d'un produit vraisemblablement impur.

	Nos mesures, à 20°				Pulégone	
	1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3)	Pipéritone	Pipériténone	Pulégone	<i>Doeuvre</i> <i>Perret</i> (19°)	<i>Auwers</i> - <i>Eisenlohr</i> (18,3°)
$n_F$	1,50447	1,49284	1,54273	1,49544	1,4975	1,49361
$n_D$	1,49430	1,48420	1,52942	1,48640	1,4880	1,48457
$n_C$	1,49010	1,48064	1,52393	1,48268	1,4847	1,48099
$n_F - n_C \times 10^4$	143,7	122,0	188,0	127,6	128,0	126,2
$\delta$ ( <i>Darmois</i> )	148,2	130,8	192,3	136,2	136,3	134,7
$RM_D$	33,08	46,68	47,40	46,65	46,78	46,86
$EM_D$	1,21	0,95	2,14	0,92	1,06	1,13
$RM_F - RM_C$	+ 0,81	+ 1,00	+ 1,41	+ 1,04	+ 1,04	+ 0,87
$R\Sigma_F - R\Sigma_C$	+ 0,74	+ 0,67	+ 0,93	+ 0,69	+ 0,69	+ 0,58
$E\Sigma$ disp.	+ 35 %	+ 23 %	+ 55 %	+ 28 %	+ 28 %	+ 7 %

*Auwers*, *Eisenlohr* ont mesuré sur la méthyl-cyclohexénone  $RM_F - RM_C = 0,84$ ;  $E\Sigma$  disp. = + 40 %.

Les caractères de la pipéritone et de la pulégone sont voisins dans l'intervalle F—C ( $H\beta - H\alpha$ ), assez éloigné de leurs zones d'absorption dans l'ultra-violet<sup>5)</sup>. La valeur  $E\Sigma$  disp. est analogue à celle qu'*Auwers* et *Eisenlohr* ont relevé sur la carvénone (28%). Cependant la pulégone devrait être distinguée de la méthyl-cyclohexénone et de la pipéritone parce que les recherches étendues de ces

<sup>1)</sup> *Mumford*, *Phillips*, Soc. 1929, 2112.

<sup>2)</sup> *Auwers*, *Eisenlohr*, J. pr. [2] 84, 18 (1911).

<sup>3)</sup> *Doeuvre*, *Perret*, Bl. [5] 2, 301 (1935).

<sup>4)</sup> *Simpson*, Soc. 1939, 887.

<sup>5)</sup> Cfr. *Allsopp*, *Willis*, Proc. Roy. Soc. [A] 153, 392 (1936).

auteurs ont montré que l'action des liaisons éthénoidiques diffère suivant qu'elles sont intracycliques ou extracycliques. Les valeurs livrées par l'étude de la pipériténone sont voisines de celles attribuées à la phorone (elles-mêmes assez discordantes suivant les observateurs<sup>1)</sup><sup>2)</sup><sup>3)</sup>), malgré la remarque d'*Auwers* et *Eisenlohr* relative à l'influence de la nature de la liaison éthénoidique.

*Brühl* a autrefois tenté<sup>4)</sup> d'interpréter les caractères réfractométriques de l'oxyde de mésityle et de la phorone en admettant l'énoncéation partielle<sup>5)</sup>. Cependant la coïncidence entre la valeur RM trouvée et la valeur énolique calculée<sup>6)</sup><sup>7)</sup> ne saurait être un argument parce qu'il conviendrait de tenir compte de l'exaltation liée à la conjugaison diénique.

Ces cétones possèdent des moments permanents élevés. Exprimés en debyes (u.e.s.  $\times 10^{-18}$ ) ils sont les suivants:

1-Méthyl-cyclohexène-1-one-(3) . . . . .	3,30
Pipéritone . . . . .	3,30
Pulégone . . . . .	3,12
Pipériténone. . . . .	2,85

*Sutton*<sup>8)</sup> a mentionné pour la pulégone  $\mu = 2,95$ . La valeur que nous avons mesurée est très proche de celle citée par *Hassel* et *Naeshagen*<sup>9)</sup> pour la carvone ( $\mu = 3,17$ ). Toutes sont inférieures à celles des vétivones<sup>10)</sup> ( $\alpha$ -vétivone,  $\mu = 3,87$ ;  $\beta$ -vétivone,  $\mu = 3,73$ ).

Dans la règle et chez les cétones saturées,  $\mu$  varie entre 2,70 et 2,80 (p. ex: cyclohexanone: 2,75<sup>11)</sup>; menthone: 2,80<sup>12)</sup>) mais l'introduction d'une liaison éthénoidique élève considérablement la valeur de  $\mu$ . Ainsi, alors que la dibenzyl-acétone se comporte comme une cétone saturée<sup>13)</sup>, la benzylidène-acétone et la dibenzylidène-acétone ont resp.  $\mu = 3,3$  et 3,2<sup>14)</sup>. La 3,5-diméthyl-cyclohexène-5-one-(1) a  $\mu = 3,79$ <sup>15)</sup>.

En excluant les spéculations de mécanique électronique pour demeurer dans le domaine des analogies physico-chimiques, il convient de souligner la presque identité de  $\mu$  pour la méthyl-cyclohexénone et la pipéritone, de laquelle il convient de rapprocher celle

<sup>1)</sup> *Kannonikow*, J. pr. [2] **31**, 352 (1885).

<sup>2)</sup> *Brühl*, A. **235**, 15 (1886).

<sup>3)</sup> *Auwers*, *Eisenlohr*, J. pr. [2] **84**, 76 (1911).

<sup>4)</sup> *Brühl*, J. pr. [2] **50**, 195 (1894).

<sup>5)</sup> (Cfr. *Auwers*, *Eisenlohr*, J. pr. [2] **84**, 28 (1911).

<sup>6)</sup> *Read*, Chem. Rev. **7**, 11 (1930).

<sup>7)</sup> *Simpson*, Soc. **1939**, 886.

<sup>8)</sup> *Sutton*, Faraday **30**, 797 (1934).

<sup>9)</sup> *Hassel*, *Naeshagen*, Tids. Ch. Bergvesen **10**, 81 (1930).

<sup>10)</sup> *Naves*, *Perrotet*, Helv. **24**, 28 (1941).

<sup>11)</sup> *Hassel*, *Naeshagen*, Z. physikal. Ch. [B] **8**, 357 (1930).

<sup>12)</sup> *Donle*, *Volkert*, Z. physikal. Ch. [B] **8**, 60 (1930).

<sup>13)</sup> *Hassel*, *Naeshagen*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 152 (1929).

<sup>14)</sup> ibid. **441**.

<sup>15)</sup> *Hassel*, *Naeshagen*, Z. physikal. Ch. [B] **11**, 434 (1932).

de leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet<sup>1)</sup> et celle des déplacements de leurs fréquences *Raman* correspondant au carbonyle (voy. plus loin). Le moment permanent de la pulégone est plus faible comme sont plus faibles le déplacement de la fréquence *Raman* et l'intensité de l'effet *Raman* du carbonyle.

La valeur  $\mu$  de la pipériténone est encore plus basse. *Sutton* (loc. cit.) a noté pour l'oxyde de mésityle  $\mu = 2,80$  et pour la phorone  $\mu = 2,88$ . D'après *Hassel* et *Naeshagen*<sup>2)</sup> la benzylidène-acétone et la dibenzylidène-acétone ont resp.  $\mu = 3,3$  et  $3,2$ . La réduction du moment permanent correspondrait à l'accroissement de la résonance. Dans ces considérations nous avons négligé des variations notables possibles de la polarisation atomique.

---

L'examen de l'effet *Raman* est particulièrement intéressant. Les spectres des quatre cétones présentent entre eux des ressemblances marquées dans les domaines des liaisons C—C et C—H.

Le spectre de la 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3) est fort semblable à celui de la 1-méthyl-cyclohexanone-(3) étudié par *Nevgi* et *Jatkar*<sup>3)</sup> et par *Piaux*<sup>4)</sup>, les indications de ce dernier étant les plus complètes.

La fréquence cétonique est abaissée de  $1712 \text{ cm}^{-1}$  à  $1663 \text{ cm}^{-1}$  comme elle l'est dans le spectre de la pipéritone comparé à celui de la menthone ( $1662 \text{ cm}^{-1}$  contre  $1710 \text{ cm}^{-1}$ <sup>5)</sup> ou  $1714 \text{ cm}^{-1}$ <sup>6)</sup>). Dans la règle la fréquence du carbonyle se déplace d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  lorsqu'une liaison éthénoïdique prend place en  $\alpha, \beta$  et c'est effectivement ce que nous constatons dans le spectre de la pulégone ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la menthone et aussi dans celui de la carvone ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ) au regard de la dihydro-carvone ( $1718 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la tétrahydro-carvone ( $1714 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>7)</sup>.

La fréquence du carbonyle est de  $1662 \text{ cm}^{-1}$  chez la pipériténone; elle est donc peu différente de celle relevée sur la pipéritone, malgré la présence de deux groupements éthénoïdiques. Au regard de la pulégone et de la menthone, les déplacements sont de l'ordre de ceux que présente la phorone par rapport à l'oxyde de mésityle et à la diisobutylcétonne, les fréquences cétoniques respectives étant situées

---

<sup>1)</sup> *Naves, Papazian, Helv.* **25**, 1023 (1942).

<sup>2)</sup> *Hassel, Naeshagen, Z. physikal. Ch. [B]* **6**, 441 (1929).

<sup>3)</sup> *Nevgi, Jatkar, J. Indian Inst. Sc. [A]* **17**, 175 (1934).

<sup>4)</sup> *Piaux, C. r.* **197**, 1647 (1933).

<sup>5)</sup> *Dulou, Bl. Inst. Pin,* **1934**, 214.

<sup>6)</sup> *Bonino, Cella, Mem. Accad. Ital.* **1932**, 3.

<sup>7)</sup> *Dulou, Thèse, Bordeaux,* 89 (1934).

chez ces trois cétones resp. à  $1668^1)$ ,  $1685^2)$ ,  $1706 \text{ cm}^{-1}^3)$ . Il est encore intéressant de mentionner le cas de la verbénone ( $1679 \text{ cm}^{-1}^4$ )).

Les raies cétoniques ont l'allure de bandes étroites ( $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ) chez toutes ces cétones, mais les maxima d'intensité sont aigus et les fréquences mentionnées correspondent à ces maxima. L'intensité de l'effet cétonique évalué d'après les aires inscrites sur les microphotogrammes est comparable à celle de l'effet éthénoidique, chez la méthylcyclohexénone et la pipéritone, elle n'est que le tiers environ chez la pulégone et les 60 % chez la pipériténone (en ne considérant que l'un des deux effets éthénoidiques chez cette cétone). Cette considération traduit un effet « pulégoïde »; l'effet de résonance des groupements éthénoidiques de la pipériténone sur le groupement cétonique s'exerce surtout indépendamment, ainsi que nous l'avons constaté par le déplacement vers les basses fréquences de l'absorption cétonique dans l'ultra-violet<sup>5)</sup>. Toutefois, nous ne devons pas négliger l'effet d'énoniations. La fréquence énolique devrait être située vers  $1635 \text{ cm}^{-1}$  (*p*-menthène-3:  $1636 \text{ cm}^{-1}$ ) mais l'effet de conjugaison de l'insaturation énolique avec la liaison  $\Delta^4$  (8) entraînerait un abaissement de fréquence d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$  et la fréquence énolique du pulégénol serait noyée dans l'effet de la liaison  $\Delta^4$  (8). Cependant le fait que les deux insaturations de la pipériténone entraînent des effets d'égale ampleur semble plaider contre cette hypothèse.

L'effet éthénoidique de la méthylcyclohexénone et de la pipéritone correspond aux fréquences  $1625$ — $1638 \text{ cm}^{-1}$  alors que chez les terpènes non conjugués et les dihydroterpènes, il correspond à des fréquences comprises dans l'intervalle  $1675$ — $1682 \text{ cm}^{-1}$ . Le déplacement est de l'ordre de  $40$  à  $50 \text{ cm}^{-1}$ , semblable à celui que subit l'effet cétonique. Il est moins accusé chez la pipériténone<sup>6)</sup>.

La 1-méthylcyclohexénone-1-one-(3) et la pipéritone développent une fréquence éthénoidique secondaire de valeur  $1573$ — $1572 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'est pas possible d'affirmer que la pipériténone possède un effet analogue, l'enregistrement photométrique à l'amplification optimale paraît souligner un accident mais dont l'intensité est en tout cas inférieure à 0,5. Parmi les corps terpénoïdiques étudiés jusqu'à présent, la verbénone ( $1562 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>7)</sup>, le verbénol ( $1593 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>8)</sup>, le  $\Delta^3$ -carène ( $1568 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1563 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>9)</sup> et suivant *Nevgi* et *Jatkar*<sup>10)</sup> le  $\Delta^4$ -carène ( $1554 \text{ cm}^{-1}$ ) développent un effet analogue. Il serait attaché à l'édi-

<sup>1)</sup> *Kohbrausch, Pongratz*, B. **67**, 1476 (1934).

<sup>2)</sup> *Dupont, Menut*, Bl. [5] **6**, 1215 (1939).

<sup>3)</sup> *Kohbrausch, Köppl*, Z. physikal. Ch. [B] **24**, 387 (1933).

<sup>4)</sup> *Dupont, Zacharewicz, Dulou*, C. r. **198**, 1699 (1934).

<sup>5)</sup> Cfr. *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1023 (1942).

<sup>6)</sup> Le déplacement est moindre chez la carvone, la carvotanacétone (*Bonichon*, Bl. Inst. Pin **1934**, 32; *Bonino, Cella*, Mem. Accad. Ital. **1932**, 3; *Dulou*, Bl. Inst. Pin **1934**, 214):  $1646 \text{ cm}^{-1}$ , comme est moindre le déplacement de l'effet cétonique ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>7)</sup> *Dulou*, Bl. Inst. Pin **1934**, 214.

<sup>8)</sup> *Matsuno, Han*, Bl. Soc. chim. Jap. **10**, 220 (1935).

<sup>9)</sup> *Dupont, Daure, Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931); *Dupont, Joffre*, Bl. Inst. Pin **1932**, 142.

<sup>10)</sup> *Nevgi, Jatkar*, J. Indian Inst. Sc. [A] **17**, 189 (1934), cfr. *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1023 (1942).

fice p-menthénique- $\Delta^1$  év. ponté (verbénone, verbénol), portant substitution ou ramifications en 3 ou 5 ( $\Delta^3$ -carène), la carvone et ses dérivés ne le développant pas.

La fréquence éthénoïdique de la pulégone est très semblable à celle de la pipériténone ( $1610-1609\text{ cm}^{-1}$ , effet de bande 1582 à  $1631\text{ cm}^{-1}$ ), mais nous ne connaissons guère de possibilités de généraliser. Le spectre du terpinolène n'a pas été déterminé sur un produit pur; d'accord avec *Angus* nous estimons imprudent de l'extraire des spectres de mélanges indéterminés pouvant renfermer ce terpène<sup>1)</sup>. La fréquence éthénoïdique de la phorone est  $1603\text{ cm}^{-1} \pm 8,5^2)$  alors que celle de l'oxyde de mésityle est  $1619\text{ cm}^{-1}$ <sup>3)</sup>.

Nous avons tenté d'établir la nature du mélange de pipériténone et d'isopipériténone isolé par la distillation de l'essence de menthe pouliot en utilisant l'effet *Raman*<sup>4)</sup>; les caractères suivants d'intensité ont été constatés:

	mélange	pipéri-ténone
Effet $1609\text{ cm}^{-1}$ . .	16	18,5
$1638\text{ cm}^{-1}$ . .	20	20
$1662\text{ cm}^{-1}$ . .	12,5	14

*Bourguet* a noté<sup>5)</sup> que l'intensité de l'effet *Raman* est renforcée en raison des conjugaisons. La liaison  $\Delta^8$  (9) devrait donc produire un effet moins intense que la liaison  $\Delta^4$  (8).

Comme nous ignorons la valeur du facteur de proportionnalité, nous devons commettre une erreur par défaut dans l'appréciation de la teneur en isopipériténone.

La fréquence de la liaison  $\Delta^8$  (9) doit être d'environ  $1640\text{ cm}^{-1}$  (cfr. limonène, carvone, dihydro-carvone, isopulégol<sup>6)</sup>). En admettant que la surcharge d'intensité de l'effet  $1638\text{ cm}^{-1}$  du mélange soit due à l'isopipériténone, nous devrions admettre que le mélange renferme au moins environ 12 % de cette cétone.

Dans le domaine des effets C—C et C—H, il convient de souligner les fréquences d'effets assez intenses du spectre de la pipériténone:

$511\text{ cm}^{-1}$ ;  $732\text{ cm}^{-1}$ , et l'effet de bande de la vibration   
 $1431\text{ cm}^{-1}$ . L'ensemble des deux fréquences 511 et 732 caractérise le spectre de la pipériténone, nous en retrouvons l'analogie dans les

<sup>1)</sup> *Angus*, Proc. Indian Acad. Sc. **8**, 539 (1938); cfr. *Dupont, Gachard*, Bl. [4] **51**, 1591 (1932); *Dupont, Levy, Marot*, Bl. [4] **53**, 393 (1933).

<sup>2)</sup> *Kohlrausch, Pongratz*, B. **67**, 1465 (1934).

<sup>3)</sup> *Kohlrausch, Pongratz*, B. **66**, 1365 (1933); *Dupont, Menut*, Bl. [5] **6**, 1215 (1939).

<sup>4)</sup> Cfr. *Naves, Helv.* **25**, 732 (1942).

<sup>5)</sup> *Bourguet*, Bl. [4] **53**, 496 (1933).

<sup>6)</sup> *Bonichon*, Bl. Inst. Pin **1934**, 218.

spectres du  $\Delta^3$ -carène ( $507-517 \text{ cm}^{-1}$ ;  $719-727 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>1)</sup> et du carane ( $527 \text{ cm}^{-1}$ ,  $727 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>2)</sup>.

Méthyl-cyclohexénone	Pipéri-tone	Pulé-gone	Pipéri-ténone	Méthyl-cyclohexénone	Pipéri-tone	Pulégone	Pipéri-ténone
253-8	—	—	—	1010-2,5	1038-2	1014-4	1039-4
—	290-2,5	297-1	—	1074-7	1098-2,5	1087-2,5	1087-5
328-5	—	343-4,5	343-2	1141-10	1137-1,5	1134-6	1148-4
396-3	396-4	391-3	397-3	1189-9	1205bd7-5	1215-6	1214-7
432-16	438-6,5	432-1	431-9,5	—	—	1229-1	—
486-16	490-6	490-3	484-9	1246-10	1262-1	1278-1	1294-6
—	504-6	—	511-11	1328-3	1325-2	1341-3	1333-2
550-5,5	550-1,5	536-1,5	535-5,5	1379-4	1374-6	1365-5,5	1371-6
—	610-2,5	—	—	1437-12	1449-12	1445-13	1431-10 Bd
647-17	658-6	648-9 Bd	650-8	1573-2	1572-2	—	—
—	—	—	686-2	—	—	1610-20	1609-18,5
—	—	—	732-5	—	—	$(\text{Bd} \{ \frac{1582}{1631} \})$	$(\text{Bd} \{ \frac{1596}{1622} \})$
757-9	767-2,5	770-2	776-2	1625-17	1635-17	—	1638-20
809-4	799-2,5	—	—	1663-19 Bd	1662-19 Bd	—	1662-12 Bd
—	839-1	—	—	—	—	1680-6,5 Bd	—
865-3,5	877-2	877-2	865-1	2865-8	2885-7,5	2878-12	2879-9
890-4	892-1,5	920-1	908-2	2904-9	2906-10,5	2920-10	2903-7
960-8	958-1,2	955-1	970-1	—	—	—	2912-7
—	990-1	—	993-1	2961-8	2970-8	—	—

### Partie expérimentale.

Les méthodes de mesure utilisées ont été les suivantes:

*Parachors.* La tension superficielle a été déterminée par la méthode d'ascension capillaire à  $20^\circ \pm 0,1^\circ$ , avec une précision de  $\pm 0,05$ .

*Réfraction optique.* Les déterminations ont été effectuées à  $20^\circ \pm 0,1^\circ$ .

*Constante diélectrique.* Les mesures ont été effectuées par la méthode de *Debye*, dans les conditions précédemment exposées<sup>3)</sup>, sur des solutions benzéniques. Le circuit oscillant était piloté par une lame de quartz vibrant à la fréquence de 1785 khz. Les densités ont été déterminées à  $\pm 0,0002$ . Il convient de noter que dans nos publications précédentes<sup>4)</sup> nous avons figuré par  $P$  non la polarisation moléculaire, mais la polarisation d'orientation, soit la différence entre la polarisation moléculaire et la polarisation de déformation (représentée par  $R M_D$ ), la polarisation atomique étant négligée. Dès maintenant et désormais, nous la désignerons par  $P_0$ . Le moment permanent,  $\mu$ , en est déduit par la formule de *Lange*<sup>5)</sup>:

$$\mu = 0,0127 \times 10^{-18} \sqrt{(P_M - P_0) T}$$

Les éléments mesurés et calculés ont été les suivants:

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> *Dupont, Daure, Allard*, Bl. [4] **49**, 1401 (1931).

<sup>3)</sup> *Briner, Perrotet, Paillard, Susz*, *Helv.* **20**, 762 (1937).

<sup>4)</sup> *Naves, Perrotet*, *Helv.* **23**, 918 (1940), **24**, 28, 798 (1941).

<sup>5)</sup> *Lange*, *Z. physikal. Ch. [B]* **33**, 169 (1935).

	$f_2$	$d_{22,4}$	$\varepsilon_{22,4}$	$P_{1,2}$	$P_0$	$\mu 10^{18}$
Méthyl-cyclo-hexénone	0,0517	0,8843	3,36	39,63		
	0,0748	0,8873	3,96	45,03	228,3	3,30
Pipéritone . . . . .	0,0178	0,8797	2,48	29,75		
	0,0614	0,8837	3,31	40,54	227,5	3,30
Pulégone . . . . .	0,0222	0,8810	2,51	30,19		
	0,0488	0,8847	2,85	35,14	203,95	3,12
Pipériténone . . . . .	0,0275	0,8824	2,85	34,53		
	0,0648	0,8894	3,44	41,64	170,8	2,85

*Effet Raman.* Les spectres ont été photographiés avec un spectrographe de *Steinheil* à trois prismes, ouvert à F/4, dans les conditions exposées précédemment<sup>1)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

L'étude physico-chimique de la pipériténone et des cétones voisines: 1-méthyl-cyclohexène-1-one-(3), pipéritone, pulégone a été approfondie par celle des parachors, des caractères réfractométriques, du moment dipolaire et de l'effet *Raman*. Les caractères observés ont été comparés à ceux de substances voisines.

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.

---

## 109. Über Darstellung und Eigenschaften von Proteinsolen.

2. Mitteilung.

Sole mit *L*-Histidin, *d*-Arginin, *L*-Prolin und *L*-Oxyprolin

von Ch. Wunderly.

(2. VII. 42.)

Vorliegende Arbeit ist in methodischer Hinsicht die Fortsetzung der Studie<sup>2)</sup> über die Wirkung von gallensauren Salzen und von Cholesterin auf Globularproteine. Doch gelangt hier zu der Messung der kolloiden Auflösungsvorgänge, des isoelektrischen Punktes, der Thermostabilität, der Dissolution, neu hinzu die Messung des Depolarisationsgrades. Bei einer Charakterisierung von Proteinsolen, wo die Bewertung der Ergebnisse vom biologisch-chemischen Gesichtspunkt

<sup>1)</sup> *Naves, Perrotet*, Helv. **23**, 920 (1940).

<sup>2)</sup> *Wunderly, Ch.*, Helv. **25**, 498 (1942).