

5. Etudes sur les matières végétales volatiles XXVII¹⁾.

Présence de *d,l*-triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) dans l'essence de menthe pouliot (*Mentha Pulegium* L.)

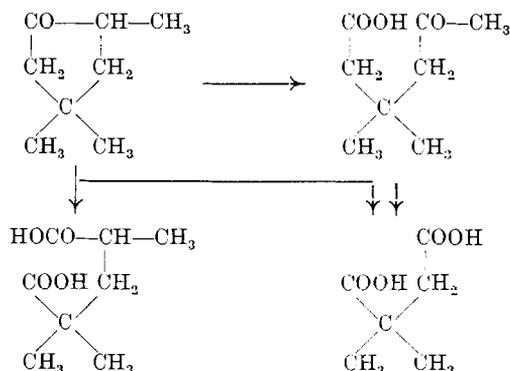
par Y. R. Naves.

(2 XII 43)

Les fractions distillées d'essence de menthe pouliot renfermant les terpènes ainsi que les fractions alcooliques satellites présentent une odeur menthée très vive qu'effacent les traitements par la semicarbazide et par l'hydroxylamine. Leur indice de carbonyle²⁾ avoisine 8 à 10. Après que la nature cétonique des produits oximables a été reconnue par l'absence de l'oxydation au contact d'hydroxyde d'argent en présence d'alcali, une fraction de terpènes et d'alcools légers p. d'éb. = 155—162°, pesant 1850 gr. (correspondant à 113 kg. d'essence) a été traitée par le chlorure d'acétyl-hydrazide-pyridinium (réactif P de *Girard* et *Sandulesco*); elle a donné 21 gr. de cétones dont 18,5 gr. ont distillé entre 159,5 et 160,5°/760 mm. et ont paru homogènes:

$$d_4^{20} = 0,8740; \quad n_D^{20} = 1,42846; \quad n_D^{20} = 1,43075; \quad n_F^{20} = 1,43630;$$

$(n_F - n_D) \times 10^4 = 78,4$; $\delta = 89,7$; l'odeur est un peu âpre et très vive, elle rappelle de manière caractéristique celle qu'exhale la menthe pouliot fleurie, au cours des journées chaudes.



L'analyse élémentaire a indiqué $C_8H_{14}O$ et l'oximétrie 97,9 % de cétone, d'où RM_D trouvée = 37,33 (calculée = 36,95); $M \times n_D^{20}$ trouvé = 180,44 (calculé = 182,18). D'après les valeurs de la dispersion

¹⁾ XXVIème communication: *Helv.* **26**, 2151 (1943).

²⁾ Suivant: *Helv.* **22**, 646 (1939).

spécifique de réfractivité, de la réfraction moléculaire et en raison de l'absence de bromoforme après traitement par l'hypobromite alcalin, il pouvait s'agir d'une cyclanone, et d'après d, n_D , non d'une cyclohexanone, mais plutôt d'une cyclopentanone. Effectivement, l'oxydation permanganique en milieu alcalin et l'oxydation chromique ont donné de l'acide acétyl- γ -diméthyl- β, β -butyrique et l'oxydation nitrique un mélange d'acide diméthyl-as-succinique et d'acide triméthyl- α, α, α' -glutarique. Il s'agissait donc de triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4).

La semicarbazone a p. de f. = 158,5—159°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. = 160,5—161°. L'oxime a été obtenue liquide. La cétone est insoluble dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess*. Traitée par le réactif P dans les conditions standard, elle ne se combine que pour 40 à 60 %. De semblables paresse réactionnelles ont déjà été soulignées¹⁾. Un second et identique traitement de la fraction d'essence qui n'avait pas réagi a effectivement livré encore 15 gr. de cétone.

Traitée par l'aldéhyde benzoïque ou par l'aldéhyde anisique au contact d'alcali, la cétone n'a pas donné de produits cristallisables ou définis²⁾.

La plupart des traits caractéristiques du spectre *Raman* se retrouvent dans les spectres du méthyl-cyclopentane³⁾ 4), de la méthyl-1-cyclopentanone-(2) et de la méthyl-1-cyclopentanone-(3)⁵⁾. Les fréquences cyclaniques⁶⁾ sont particulièrement nettes: 775, 1188, 1285 cm^{-1} . La fréquence de l'effet du carbonyle est dédoublée, fait déjà noté relativement à la cyclopentanone elle-même⁷⁾.

285 (7), 313 (2), 335 (7), 382 (2), 412 (10), 417 (6), 487 (10), 511 (8), 552 (3), 563 (3), 600 (3), 603 (3), 690 (17), 722 (13), 760 (3), 775 (9), 840 (5), 917 (11), 952 (8), 1010 (2), 1041 (3), 1072 (3), 1130 (3), 1188 (5), 1208 (3), 1236 (2), 1255 (3), 1285(7), 1343 (1), 1396 (7), 1450 (20), 1725 (10), 1736 (7), 2863 (23), 2922 (20), 2947 (24).

Les valeurs entre parenthèses représentent les intensités enregistrées au microphotomètre, celle de l'effet 1450 étant égalée à 20.

Des préparations de triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) ont été précédemment décrites. Voici leurs caractères éventuellement ramenés à 20°:

¹⁾ *Naves, Papazian, Helv. 25, 1042 (1942).*

²⁾ La diméthyl-1,1-cyclopentanone-(2) donne un dérivé benzylidénique (*Blanc, Bl. [4] 3, 781 (1908)*), non la méthyl-1-cyclopentanone-(2) (*Wallach, v. Martius, Mallison, K. Ges. Wiss. Göttingen, 1907, 399*).

³⁾ *Kohlrausch, Reitz, Stockmair, Z. physikal. Ch. [B.] 32, 229 (1936).*

⁴⁾ *Rosenbaum, Jacobson, Am. Soc. 63, 2842 (1941).*

⁵⁾ *Piaux, C. r. 197, 1647 (1933).*

⁶⁾ Cfr. *Godchot, Canals, Cauquil, C. r. 194, 1574 (1932).*

⁷⁾ *Biquard, Bl. [5] 8, 60 (1941).*

	p. d'éb.	d	n_D	RM_D	p. de f. semicarb.
<i>Wallach</i> ¹⁾	159,5—161°	0,8769	1,4321	37,31	171—173,5°
<i>Dey, Linstead</i> ²⁾ . .	160°/768 mm.	0,8778	1,4328	37,31	167—168°
<i>Auterinen</i> ³⁾	—	—	—	—	169—171°
<i>Voitila</i> ⁴⁾	159—161°	—	—	—	167—168°

Wallach a obtenu cette cétone en appliquant à la dihydro-isophorone une méthode générale de dégradation de cyclohexanones en cyclopentanones basée sur la transposition des diosphénols en acides cyclopentanol-1-carboxyliques-(1)⁵⁾. *Dey* et *Linstead*, *Auterinen*, l'ont préparée par raccourcissement de cycle, en réduisant selon *Clemmensen* la méthone (Dimedon; diméthyl-dihydrorésorcine), opération précédemment décrite par *Qudrat-i-Khuda*⁶⁾ qui l'avait mal interprétée. *Voitila* a obtenu la triméthyl-cyclopentanone par l'hydrogénation de la triméthyl-1,1,3-cyclopentène-2-one-(4), résultant de l'action de l'oxyde de zinc sur les chloro-, bromo-, acétyl-triméthyl-1,1,4-cyclohexane-dione-(3,5) (méthyl-méthone).

Par l'oxydation de la triméthyl-cyclopentanone, *Wallach*, *Dey* et *Linstead*, *Voitila*, ont obtenu l'acide acétyl- γ -diméthyl- β , β -butyrique, ce qui établit sa structure.

Qudrat-i-Khuda et *Gosh*⁷⁾ ont considéré la cétone obtenue par *Wallach* à partir de la dihydro-isophorone comme la triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(5). La seule preuve qu'ils auraient apportée serait l'identité du point de fusion de la semicarbazone de la cétone selon *Wallach*, de la semicarbazone de la cétone issue de la cyclisation d'ester triméthyl- α , α , γ -adipique et du mélange de ces préparations⁸⁾.

En raison des désaccords que nous relevons entre les caractères de la préparation décrite par *Wallach* et ceux de la cétone extraite de l'essence de menthe pouliot et étant donné l'absence de pouvoir rotatoire chez la semicarbazone (excluant l'hypothèse de son doublement spontané), il a paru nécessaire de renouveler la préparation selon *Wallach*.

¹⁾ A. 414, 328 (1918).

²⁾ Soc. 1935, 1063.

³⁾ Suomen Kemitstilehti 10 B, 22 (1937); C. 1938. II, 1948.

⁴⁾ Ann. Acad. Sci. fennicae [A], 49, 105 (1938).

⁵⁾ *Wallach*, A. 414, 271 (1918); cfr. *Faworsky, Boshowski*, ж. 46, 1097 (1914); *Nametkin*, Die Umlagerung alizyklischer Kerne ineinander, 10, 12, *Stuttgart* (1925).

⁶⁾ Nature, London, 132, 210 (1933).

⁷⁾ J. Indian chem. Soc. 16, 287 (1939).

⁸⁾ La triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(5) possède une odeur camphrée, alors que l'odeur de la cétone isomère est menthée. D'autre part la bromuration de l'isophorone donne la dibromo-4,4-triméthyl-1,1,3-cyclohexanone-(5), car *Wallach* a obtenu le diosphénol correspondant par l'oxydation permanganique de l'isophorone, et non le dérivé dibromé en 6 comme l'admettent les auteurs indiens.

La triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) ainsi atteinte possédait des caractères distincts de ceux relatés par *Wallach*, et comparables à ceux de la préparation isolée de l'essence de menthe pouliot:

P. d'éb. = 159,5—160,5°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8748$; $n_D^{20} = 1,42933$; $n_D^{20} = 1,43162$; $n_F^{20} = 1,43713$; $(n_F - n_D) \times 10^4 = 78,0$; $\delta = 89,2$; $RM_D = 37,36$. La semicarbazone p. de f. = 159—159,5°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. = 160—160,5° ont été éprouvées en mélange avec les dérivés de la cétone végétale.

La triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) prend place à côté des peu nombreuses substances cyclopentaniques (ou cyclopenténiques) rencontrées dans les végétaux: jasmone¹⁾; pyréthrolone (pyréthrines)²⁾; lancéol³⁾; acide népétalique et népétalactone⁴⁾; acides des chaulmoogra (chaulmoogrique; hydnocarpique). Chez la triméthyl-cyclopentanone, la jasmone, la pyréthrolone seulement on a pu, jusqu'à aujourd'hui, identifier un chaînon à squelette isoprénique. L'élément squelettique de la triméthyl-cyclopentanone existe dans le fenchane et dans l'isobornylane. Il n'est pas possible de décider maintenant si cette cétone résulte de l'adjonction d'un élément linéaire à un élément isoprénique ou de la dégradation d'un élément poly-isoprénique. Le même dilemme existe au sujet de l'angustione et de la déshydro-angustione, cétones isolées de l'essence de rameau de *Bachhousia angustifolia*⁵⁾ et dont la dégradation en milieu alcalin ou acide conduit de l'angustione à la triméthyl-1,1,3-cyclohexanedione-(4,6) et de la déshydro-angustione à la triméthyl-1,1,3-cyclohexène-2-dione-(4,6)⁶⁾, dont l'apparementement à la méthylméthone (triméthyl-1,1,4-cyclohexane-dione-(3,5)), dégradée elle-même en triméthyl-1,1,3-cyclopentène-2-one-(4) par *Voitila*, est évident.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Melle *D. Hohl*. Les ascensions capillaires et les fréquences *Raman* ont été déterminées par *P. Bachmann*.

Les p. de f. et les p. d'éb./760 mm. sont corrigés. δ représente la dispersion spécifique dans l'intervalle F—C.

Extraction de triméthyl-cyclopentanone. La fraction d'essence de menthe pouliot a été ajoutée en 30 min. au mélange bouillant de 100 gr. d'acide acétique, 500 gr. d'alcool méthylique et 100 gr. de chlorure d'acétyl-hydrazide-pyridinium. Après 90 min. d'ébullition complémentaire, le produit, refroidi à environ 0°, a été presque entièrement neutralisé par rapport au bleu de bromo-thymol par l'addition de lessive de soude. La couche inférieure a été successivement épuisée au pentane, filtrée sur papier mouillé, diluée de 750 cm³ d'eau, rendue 2-n chlorhydrique, surmontée de 100 cm³ de pentane et, après 2 h. de repos, extraite à plusieurs reprises par ce dissolvant. La fraction cétonique brute (23 gr.) a été rectifiée dans la vapeur d'eau et les 21 gr. isolés, distillés à la pression atmosphérique, ont donné 18,5 gr. de cétone. En outre des caractères cités plus haut, ont été déterminés:

$\gamma_{20} = 26,02$; $\gamma_{60} = 22,39$ (dyn./cm.); d'où parachor = 325,9—325,7 (calculé, *Sugden* = 328,8).

3,110 mgr. subst. ont donné 8,680 mgr. CO₂ et 3,130 mgr. H₂O

C ₈ H ₁₄ O	Calculé C	76,12	H	11,19%
	Trouvé „	76,12	„	11,26%

¹⁾ *Ruzicka, Pfeiffer, Helv.* **16**, 1208 (1933); *Treji, Werner, B.* **66**, 1521 (1933); **68**, 640 (1935).

²⁾ *La Forge, Haller, Am. Soc.* **58**, 1061, 1777 (1936); *J. Org. Chem.* **2**, 546 (1938); *Acree, La Forge, ibid.* **5**, 430 (1940).

³⁾ *Bradfield, Francis, Penfold, Simonsen, Soc.* **1936**, 1619.

⁴⁾ *McElvain, Bright, Johnson, Am. Soc.* **63**, 1558 (1941).

⁵⁾ *Penfold, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales*, **57**, 300 (1924).

⁶⁾ *Gibson, Penfold, Simonsen, Soc.* **1930**, 1186; *Cahn, Gibson, Penfold, Simonsen, Soc.* **1933**, 286.

Semicarbazone. La semicarbazone brute obtenue par l'action d'acétate de semicarbazide sur 1 gr. de cétone a p. de f. = 152—158°. Après recristallisations dans l'alcool éthylique 70% et dans le benzène, elle pèse 0,95 gr. et a p. de f. = 158,5—159°¹⁾. Des essais de fractionnement par précipitation progressive des solutions éthérées par addition d'éther de pétrole, par circulation de la solution benzénique dans une colonne d'alumine (standardisée pour chromatographie selon *Brockmann*) ont donné des jets identiques par leurs solubilités, leurs points de fusion, leur transformation en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Les eaux-mères initiales ont livré 0,010 gr. d'un mélange p. de f. = 159—164—168°.

3,685 mgr. subst. ont donné 7,950 mgr. CO₂ et 3,100 mgr. H₂O
 3,850 mgr. subst. ont donné 0,642 cm³ N₂ corr. (21°; 730 mm.)

C₉H₁₇ON₃ Calculé C 58,96 H 9,36 N 22,94%
 Trouvé ,, 58,84 ,, 9,42 ,, 22,95%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. De 0,5 gr. de semicarbazone il a été obtenu 0,80 gr. de dinitro-phénylhydrazone recristallisée dans le mélange de 2 vol. d'alcool méthylique et de 1 vol. d'acétate d'éthyle, sous la forme d'une poudre cristalline jaune-orangé à reflets auriques, p. de f. = 160,5—161°.

3,420 mgr. subst. ont donné 6,905 mgr. CO₂ et 1,850 mgr. H₂O
 3,850 mgr. subst. ont donné 0,637 cm³ N₂ corr. (21°; 728 mm.)

C₁₄H₁₈O₄N₄ Calculé C 54,88 H 5,93 N 18,30%
 Trouvé ,, 55,06 ,, 6,05 ,, 18,40%

*Oxydation en acide acétyl-γ-diméthyl-β,β-butyrique*²⁾. 2 gr. de cétone et 25 cm³ d'eau ont été additionnés en l'espace de 12 h., sur une secoueuse, à la température du laboratoire, de 45,5 cm³ de solution aqueuse de permanganate de potassium à 3,15%. Après 4 h. d'agitation complémentaire, le mélange a été filtré. Le filtrat, réduit au tiers par évaporation à l'air libre, a été acidifié au virage du rouge congo par addition d'acide phosphorique et épuisé par l'éther. Il a été obtenu 1,4 gr. d'acides huileux qui, traités par l'acétate de semicarbazide ont donné 1,5 gr. de semicarbazone, recristallisée dans l'alcool 70%, poudre microcristalline p. de f. = 170,5—171°.

3,425 mgr. subst. ont donné 6,325 mgr. CO₂ et 2,490 mgr. H₂O
 3,120 mgr. subst. ont donné 0,549 cm³ N₂ corr. (23°; 728 mm.)

C₉H₁₇O₃N₃ Calculé C 50,20 H 7,96 N 19,53%
 Trouvé ,, 50,36 ,, 8,13 ,, 19,44%

0,4 gr. ont été transformés en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Cette dernière, recristallisée dans l'alcool méthylique, est une poudre jaune vif, devenant orangée à chaud (thermochromie réversible), p. de f. = 154—154,5°.

3,465 mgr. subst. ont donné 6,295 mgr. CO₂ et 1,690 mgr. H₂O
 3,090 mgr. subst. ont donné 0,461 cm³ N₂ corr. (21,5°; 734 mm.)

C₁₄H₁₈O₆N₄ Calculé C 49,68 H 5,365 N 16,57%
 Trouvé ,, 49,55 ,, 5,46 ,, 16,70%

L'acide a été préparé pour comparaison à partir de l'ester de l'acide méthonedicarboxylique (oxyde de mésityle et malonate d'éthyle)³⁾. Les essais de point de fusion des mélanges des dérivés ont été satisfaisants.

1 gr. de triméthyl-cyclopentanone a été oxydée par le mélange de *Beckmann* suivant *Wallach*⁴⁾. Les acides obtenus (0,42 gr.) ont conduit à 0,35 gr. de semicarbazone de l'acide acétyl-γ-diméthyl-β,β-butyrique.

*Oxydation en acide triméthyl-α,α'-glutarique et en acide diméthyl-as-succinique*⁴⁾. Le mélange de 1 gr. de cétone et de 20 cm³ d'acide nitrique à 50% a été porté 30 min. au reflux, ensuite évaporé à sec. Le résidu a été entraîné à la vapeur en milieu fortement

¹⁾ Capillaire, $\Delta t/t = 1,5^\circ/\text{min.}$, tubes mis à 25° et à 155°; même observ. sur bloc *Maquenne*, éch. mis à 155°, à l'air libre, sur métal chromé.

²⁾ *Tauno Voitiła (Fjäder)*, loc. cit., 105.

³⁾ *Ruzicka*, *Helv.* **2**, 154 (1919); *Quadrat-i-Khuda*, *Soc.* **1929**, 207; *Dey, Linstead*, *Soc.* **1935**, 1063.

⁴⁾ Cfr. *Dey, Linstead*, loc. cit.

sulfurique¹). Le distillat a été additionné de lait de chaux à l'ébullition, et le sel de calcium précipité a été isolé avant refroidissement. Délayé dans l'acide chlorhydrique concentré tiède, il a libéré l'acide, cristallisant par refroidissement. Cette fraction et celle extraite par l'acétate d'éthyle des eaux-mères, recristallisées dans le benzène, ont donné l'acide diméthyl-as-succinique p. de f. = 140°. L'essai de mélange a été effectué avec une préparation obtenue à partir de méthone²). L'anilide, préparée selon *Auwers*³), recristallisée dans l'alcool éthylique 70%, se présente sous la forme d'aiguilles brillantes, p. de f. = 188,5—189° (essai de mélange).

La fraction d'acides non distillée en milieu sulfurique a été isolée après addition de solution chlorhydrique de chlorure de baryum, filtration, évaporation à sec, au moyen d'éther de pétrole p. d'éb. = 40—60°. L'extrait a été sublimé sous 0,8 mm. et le sublimat recristallisé dans l'eau. Les cristaux pesaient 0,35 gr.; p. de f. = 98°. L'anilide, obtenue suivant *Auwers*⁴), recristallisée dans l'alcool 70% puis dans le benzène, se présentait sous la forme d'aiguilles soyeuses, p. de f. = 164—165°, ne donnant pas de dépression du point de fusion en mélange avec une autre préparation d'anilide de l'acide triméthyl- α, α, α' -glutarique.

Synthèse de triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) au départ de dihydro-isophorone. La dihydro-isophorone (triméthyl-1,1,3-cyclohexanone-(5)) résultait de l'hydrogénation d'isophorone au contact de catalyseur Ni *Raney*; elle a été purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone.

P. d'éb. = 51—52°/10 mm.; 189—189,5°/760 mm.; $d_4^{20} = 0,8907$; $n_D^{20} = 1,44328$; $n_F^{20} = 1,44896$; $(n_F - n_D) \times 10^4 = 80,2$; $\delta = 90,6^5$).

100 gr. de dihydro-isophorone, dissous dans 300 cm³ d'acide acétique, ont été additionnés d'un petit cristal d'iode, puis entre 10 et 20°, en agitant, de 255 gr. de brome. La masse obtenue a été versée sur 1000 gr. de glace pulvérisée, essorée sur toile, lavée à l'eau. Après cristallisations dans l'alcool méthylique, il a été obtenu 175 gr. de dérivé dibromé p. de f. = 89—89,5° et 43 gr. d'huiles incristallisables.

170 gr. de dérivé dibromé ont été transformés suivant les indications de *Wallach*⁶). Le diosphénol n'a pas été isolé mais aussitôt traité, à 140°, par la solution hydro-alcoolique de potasse. La fraction distillée dans la vapeur d'eau, en milieu phosphorique, pesant 58 gr. (54,7% théorique), renfermant l'acide triméthyl-1,1,3-cyclopentanol-4-carboxylique-(4), était une huile visqueuse de couleur foncée. Elle n'a pu être cristallisée.

Le mélange des 58 gr. d'acides, de 1000 cm³ d'eau, de 66 gr. de bioxyde de manganèse à 90%, de 87 gr. d'acide phosphorique à 85%, soumis à l'entraînement à la vapeur d'eau, a livré 21 gr. de cétone (41,4% théorique, l'acide étant considéré comme pur), p. d'éb. = 159,5—160,5°, dont les caractères sont mentionnés plus haut.

RÉSUMÉ

L'essence de menthe pouliot renferme une proportion faible de *d, l*-triméthyl-1,1,3-cyclopentanone-(4) identifiée par ses caractères physiques, par l'analyse élémentaire et l'analyse fonctionnelle, par l'oxydation dégradative et par la comparaison avec la cétone préparée à partir de dihydro-isophorone selon *Wallach*. Le p. de f. de la semicarbazone ne correspond pas aux données antérieurement publiées.

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

¹) *Auwers, Schlosser, A. 292, 160 (1896).*

³) *A. 292, 185 (1896).*

²) *Vorländer, Gärtner, A. 304, 15 (1899).*

⁴) *A. 292, 224 (1896).*

⁵) *Cfr. Knoevenagel, A. 297, 198 (1897); Pringsheim, Bondi, B. 58, 1414 (1925).*

⁶) *A. 437, 186 (1924).*