

11. Etudes sur les matières végétales volatiles. XXXVIII¹⁾.

Contribution à la connaissance de la carvone

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(14 XII 45)

Quoique la description physique de la carvone ait été abordée de divers côtés, il nous est apparu utile d'établir et d'interpréter l'ensemble des caractères d'une préparation pure, en usant des techniques et des méthodes appliquées à l'étude de cétones voisines²⁾. Nous avons pu réduire ainsi l'incertitude qui régnait encore sur la structure de cette cétone³⁾.

On admet communément que la carvone est la p-menthadiène-1(6); 8(9)-one-(2). Il n'existe guère de doute sur la réalité de l'insaturation 8(9). Elle est témoinnée par l'activité rotatoire optique de la cétone, par la dégradation oxydative du dihydro-carvéol qui conduit à l'acide o-hydroxy-toluïque⁴⁾, par l'identité de la carvoxime et du nitrosolimonène, par les valeurs des effets *Raman* éthénoïdiques de la carvone, de la dihydro-carvone et du dihydro-carvéol⁵⁾.

Par contre on a pu mettre en doute la position de l'insaturation conjuguée au carbonyle, qui serait située soit en 1(6), soit en 1(7)⁶⁾. Or, l'hydrogénation sélective de la carvone livre la carvotanacétone⁷⁾ et non la p-menthène-1(7)-one-(2) qui aurait été obtenue synthétiquement⁸⁾ et qui est peut-être l' α -santolinénone⁹⁾. La formule 1(6) serait dès lors appuyée par la dégradation oxydative de la carvotanacétone en acide pyruvique et en acide isopropyl-succinique¹⁰⁾. (*Simonsen* et *Rau* n'ont pu obtenir que de l'acide acétique et de l'acide isopropyl- β -glutarique¹¹⁾). Cependant, la valeur de l'hydrogénation catalytique pour la détermination de la position des liaisons insaturées est sujette à réserve car les catalyseurs nobles¹²⁾ et même le nickel *Raney*¹³⁾ peuvent transposer ces liaisons¹⁴⁾. Un autre argument pour la liaison

¹⁾ XXXVIIe Communication: *Helv.* **29**, 12 (1946).

²⁾ *Naves, Papazian*, *Helv.* **25**, 1023, 1046 (1942).

³⁾ *Wheeler*, *Chem. News* **143**, 379 (1931).

⁴⁾ *Tiemann, Semmler*, *B.* **28**, 2147 (1895).

⁵⁾ *Dulou*, *Bl. Inst. Pin.* **1934**, 214.

⁶⁾ *Wheeler*, loc. cit.

⁷⁾ *Vavon*, *C. r.* **153**, 68 (1911); *Dulou*, *Bl. Inst. Pin.* **1934**, 175; *Read, Swann*, *Soc.* **1937**, 240. ⁸⁾ *Baeyer, Oehler*, *B.* **29**, 35 (1896).

⁹⁾ *Francesconi, Scarafia*, *Atti R. Accad. Lincei* [5] **20-II**, 318 (1911); *F., Granata*, *G.* **44-II**, 150 (1914).

¹⁰⁾ *Semmler*, *B.* **33**, 2451 (1900). ¹¹⁾ *Soc.* **121**, 829 (1922).

¹²⁾ Ex. nopinène en pinène: *Richter, Wolff*, *B.* **59**, 1733 (1926).

¹³⁾ *Delépine, Horeau*, *Bl.* [5] **5**, 339 (1938).

¹⁴⁾ *Voy. ég. Lipp*, *B.* **63**, 416 (1930); *Durand, Adkins*, *Am. Soc.* **60**, 1505 (1938).

1(6) serait l'oxydation de la carvone en p-menthène-8(9)-dione-(2,6)¹⁾ identifiée avec le produit de l'hydrolyse de la dioxime résultant de l'oxydation de l'hydroxylamino-oxime de la carvone²⁾. Plus convaincante paraît être la microozonisation de la semicarbazone de la carvone, qui a livré 0,83 mol. d'aldéhyde formique³⁾.

L'absorption de la carvone dans l'ultra-violet a été étudiée⁴⁾. La position du maximum d'absorption (bande K) des solutions alcooliques, interprétée dans le cadre de la systématique de Woodward⁵⁾,

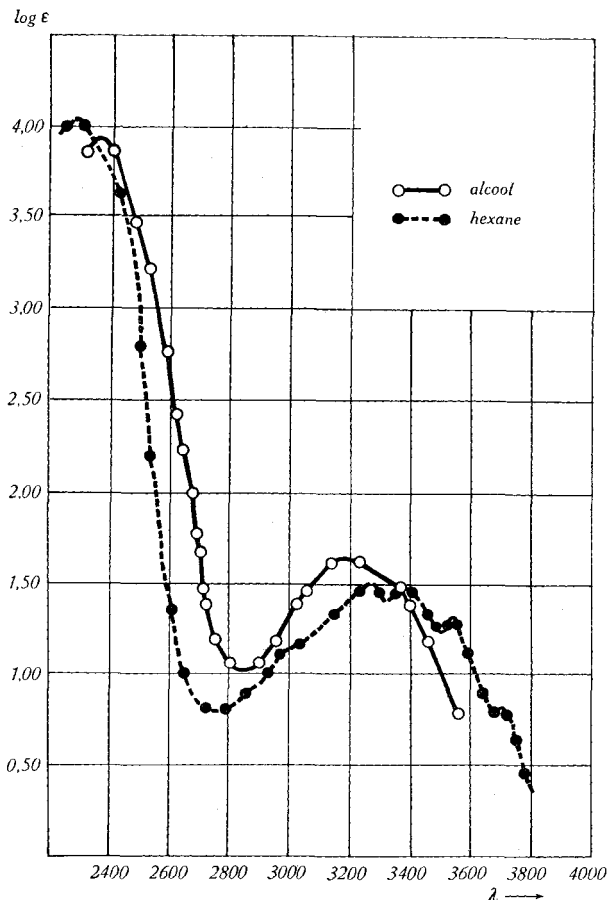


Fig. 1

¹⁾ Harries, B. **34**, 2105 (1901); Naves, Parf. France **10**, 230 (1932).

²⁾ Harries et coll., A. **330**, 185 (1904).

³⁾ Doeuve, Bl. [5], **1**, 198 (1934).

⁴⁾ a) Henderson, Heilbronn, B. **47**, 884 (1914); b) Purvis, Soc. **123**, 2518 (1923); c) Mohler, Helv. **20**, 289 (1937); d) Cooke, Macbeth, Soc. **1938**, 1408.

⁵⁾ Woodward, Am. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 72 (1942); Evans, Gillam, Soc. **1941**, 815; **1945**, 432.

indique que la liaison éthénoïdique conjuguée est substituée en α, β (valeur caractéristique: 2390 ± 50 U.Å.). La localisation exocyclique impliquerait un maximum à 2540 ± 50 U.Å.¹⁾, l'effet bathochrome étant d'environ 150 U.Å.

	λ_{\max} (alcool) (log. ϵ)	λ_{\max} (hexane) (log. ϵ)
Cooke, Macbeth ¹⁾	2353 (4,28); 3175 (1,62)	2295 (4,28); 3318 (1,56)
Nos mesures	2350 (3,93); 3180 (1,62)	2280 (4,04); 3270-3385 (1,50)

A l'encontre des indications de Cooke et Macbeth, Mohler a relevé la structure de bandes fines de l'absorption R en solution hexanique. Ce phénomène a été noté auparavant et même chez des cétones saturées (cyclanones; benzocyclanones²⁾). Il paraît être caractéristique chez les cyclénones de la position intracyclique de l'insaturation³⁾. Mohler a prévu une relation entre l'espacement de ces bandes fines et des effets Raman⁴⁾. Nous la constatons aujourd'hui.

	Mohler		Nos mesures	
bandes fines A	λ 3700	nombre d'ondes 27020	λ 3720	nombre d'ondes 26882
B	3560	28080	3540	28250
C	3400	29400	3385	29542
D	3270	30570	3270	30580
E	3130	31940	incertitude 3000 (?) —	

	Différences des nombres d'ondes		Fréquences Raman
	Mohler	Nos mesures	
B - A	1060 cm^{-1}	1368 cm^{-1}	1370 cm^{-1}
C - B	1320 cm^{-1}	1292 cm^{-1}	1257 cm^{-1}
D - C	1170 cm^{-1}	1038 cm^{-1}	1057 cm^{-1}
E - D	1370 cm^{-1}	—	1370 cm^{-1}

Les relations entre les intensités d'absorption en solution hexanique et en solution alcoolique sont semblables à celles déjà constatées⁵⁾. L'absorption K des solutions alcooliques est la plus intense, les maxima sont plus écartés et les minima plus accusés en solution

¹⁾ Ex.: Pulégone, 2520 (Gillam, Lynas-Gray, Penfold, Simonsen, Soc. **1941**, 62); 2530 (Naves, Papazian, Helv. **25**, 1028 (1942)).

²⁾ Biquart, Bl. [5] **7**, 898 (1940). Cfr. Ramart-Lucas, Traité de Chimie Organique de Grignard **2**, 131, Paris (1936).

³⁾ Naves, Papazian, Helv. **25**, 1027 (1942).

⁴⁾ Mohler, Helv. **20**, 291 (1937). Au sujet de l'interprétation de l'espacement des bandes partielles, voy. Smakula, Z. angew. Ch. **47**, 660 (1934) et ég. V. Henri, Angenot, C. r. **201**, 895 (1935); J. Chim. phys. **33**, 641 (1936).

⁵⁾ Naves, Papazian, Helv. **25**, 1030 (1942).

hexanique. La relation de *Woodward* entre λ max. (hexane) et λ max. (alcool) pour la bande K est vérifiée. Ainsi les diverses caractéristiques de l'absorption dans l'ultra-violet correspondent à la formule ène-1(6).

Le spectre *Raman* tel que nous l'avons mesuré est très proche des déterminations effectuées par *Dulou*¹⁾ et par *Taboury*²⁾.

324 (1,5); 402 (3); 433 (2); 477 (4); 511 (1); 563 (5); 629 (2); 644 (2); 682 (9); 702 (6); 808 (3); 893—903 (bd; 5); 1023 (1); 1057 (12); 1112 (3); 1158 (2); 1217 (1); 1257 (4); 1329 (1); 1370 (9); 1442 (bd ± 5 ; 9); 1570 (1); **1642** (20); **1675** (21); 2847 (7); 2887 (7)³⁾.

Nous devons nous rallier à l'interprétation présentée par *Dulou*. La fréquence 1675 correspond à l'effet cétonique et la fréquence 1642 à la superposition des effets éthénoïdiques. Les déplacements d'effets dus à la conjugaison sont du même ordre pour les deux composants du système conjugué (environ 35 cm⁻¹) comme chez la méthyl-1-cyclohexénone, la pipéritone⁴⁾. L'examen du spectre *Raman* rend donc, lui aussi, très peu vraisemblable qu'une liaison éthénoïdique existe en 1(7), car nous devrions en rencontrer l'effet, modifié par la conjugaison, avec une fréquence de l'ordre de 1620—1625 cm⁻¹.

Les caractères réfractométriques⁵⁾ sont voisins de ceux des cétones du même groupe⁶⁾ mais l'exaltation due à la conjugaison est notablement plus basse. Le moment dipolaire⁷⁾ est également de l'ordre de celui des cétones précitées. Aucune de ces données ne permet de trancher entre les structures éthénoïdiques 1(6) et 1(7).

La réduction de l'hydrazone de la carvone tentée par *Kishner* a donné un mélange renfermant du limonène et du dipentène⁸⁾ mais dont les caractères physiques s'écartent de ceux de ces terpènes. Nous avons traité la semicarbazone de carvone et obtenu un mélange de limonène et de dipentène dans lequel est exclue la présence de p-menthadiène-1(7),8(9). Celui-ci posséderait des constantes (d , n_D) plus «élevées» que celles de ses isomères⁹⁾ et se distinguerait essentiellement par un effet *Raman* caractéristique dû à la liaison 1(7), de fréquence 1655—1660 cm⁻¹.

¹⁾ Bl. Inst. Pin, **1934**, 214.

²⁾ C. r. **214**, 766 (1942).

³⁾ Les intensités relatives sont figurées entre parenthèses, celle de l'effet éthénoïdique étant égalée à 20.

Nous retrouvons à 1570 cm⁻¹ et 1257 cm⁻¹ les deux composantes de l'oscillation 1500 cm⁻¹ mentionnée par *Smakula* (Z. angew. Ch. **47**, 660 (1934)).

⁴⁾ *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1050, 1052 (1942).

⁵⁾ Cfr. *Eijkmann*, R. **14**, 188 (1895); *Brühl*, B. **32**, 1224 (1899); *Auwers, Eisenlohr*, J. pr. [2] **82**, 136 (1910); *Shachet*, Bl. Soc. Chim. Belg. **44**, 390 (1935).

⁶⁾ *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1047 (1942).

⁷⁾ Cfr. *Hassel, Noeshagen*, Tidskr. Kemi Bergwes. **10**, 81 (1930); C. **1930**, II, 1956.

⁸⁾ *Kishner*, ж. **44**, 1758 (1912); C. **1913**, I, 706.

⁹⁾ *Wiljams*, ж. **61**, 1580 (1929); C. **1930**, I, 2086, p. d'éb. = 172—175°/770 mm.; $d_4^{20} = 0,8579$ —0,8598; $n_D^{20} = 1,4769$ —1,4764; nitrosochlorure p. de f. = 68°.

Le mélange de dipentène et de limonène a été identifié par ses caractères physiques (notamment par la dispersion rotatoire optique et par le spectre *Raman*) et par la préparation et l'isolement du β -nitroschlorure de *l*-limonène.

Partie expérimentale.

j, v, i représentent les radiations principales de l'arc au mercure.

d-Carvone. Elle a été isolée de l'essence de carvi par l'intermédiaire de sa semicarbazone, hydrolysée en présence d'acide phtalique:

p. d'éb. = 229—229,3°/735 mm.; $d_4^{20} = 0,9603$; $n_D^{20} = 1,49507$; $n_D^{20} = 1,49904$; $n_F^{20} = 1,50866$; $n_{F(v)}^{20} = 1,51692$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 135,9$; $\delta = 141,5$; $R_{M_D} = 45,90$; (th. = 45,256); $EM_D = 0,644$; $R_{M_F} - R_{M_C} = 1,055$; $E \Sigma \text{ disp.} = +16,7$; $[\alpha]_D^{20} = +62,20^\circ$; $[\alpha]_J^{20} = +64,33^\circ$; $[\alpha]_V^{20} = +73,24^\circ$; $[\alpha]_I^{20} = +129,56^\circ$; $\alpha_V/\alpha_V = 1,769$; $\alpha_I/\alpha_J = 2,01_4^1$.

$\gamma_{20} = 33,46$; $\gamma_{60} = 29,68$ dyn./cm. ($d_{60} = 0,9293$); d'où $P_{20} = 381,1$; $P_{60} = 382,1$ (théorie selon *Sugden* = 394,1)².

Spectres U.V.: Technique décrite précédemment³.

*Spectres Raman*⁴): *Idem*⁵).

Constante diélectrique: *Idem*⁶). (Méthode de résonance); calcul du moment dipolaire suivant *Böttcher*⁷). Nous avons trouvé $\epsilon_{150m}^{20} = 12,41$; $\mu = 3,10$ debyes⁸).

Réduction de la semicarbazone. Elle a été effectuée selon *Kishner-Wolff*⁹.

84 gr. de semicarbazone nous ont donné 27 gr. d'hydrocarbures (48,5% th.). Le produit rectifié sur sodium avait:

p. d'éb. = 174,6—175,4°/730 mm.; $d_4^{20} = 0,8432$; $n_C^{20} = 1,46822$; $n_D^{20} = 1,47224$; $n_F^{20} = 1,48172$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 135,0$; $[\alpha]_D^{20} = -72,45^\circ$; $[\alpha]_J^{20} = -75,80^\circ$; $[\alpha]_V^{20} = -86,60^\circ$; $[\alpha]_I^{20} = -141,62^\circ$; $\alpha_I/\alpha_J = 1,868$; $\alpha_I/\alpha_V = 1,635^{10}$.

Spectre Raman: 432 (3); 485 (1); 525 (3); 546 (2); 638 (4); 675 (1); 708 (3); 762 (9); 790 (3); 810 (4); 892 (3); 916 (2); 954 (8); 1020 (5); 1086 (bd ± 5 ; 6); 1122 (3); 1153 (8); 145 (4); 1290—1310 (bd; 5); 1370 (10); 1442 (bd ± 5 ; 12); **1644** (20); **1678** (20); 2834 (7); 2912 (bd ± 5 ; 12); 2964 (6); 3042 (14).

Les nitroschlorures ont été préparés selon *Rupe*¹¹). Le β -nitroschlorure isolé selon *Wallach* et *Conrady*¹²), recristallisé à l'aide de chloroforme et de méthanol, avait p. de f. = 105—105,5°; $[\alpha]_D^{20} = -236,20^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1,04$).

¹) Cfr. *Salceanu*, C.r. **192**, 1218 (1931); *Doeuvre*, Bl. [5] **1**, 198 (1934); *Shachet*, Bl. Soc. Chim. Belg. **44**, 390 (1935). La courbe de dispersion s'écarte de celle décrite par *Rupe* (A. **409**, 327 (1915)).

²) Cfr. *Manzoni-Ansidei* (G. Biol. Ind. Agrar. alim. **7**, 234 (1937); C. **1938**, I, 3188) trouve 382.

³) *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1035 (1942).

⁴) Cfr. *Bonino, Cella*, Mem. R. Accad. Ital. Sci. **3**, No. 4 (1932); *Manzoni-Ansidei*, Atti R. Accad. Ital. [7] **1**, 558 (1940).

⁵) *Naves, Perrotet*, Helv. **23**, 920 (1940).

⁶) *Naves, Bachmann*, Helv. **27**, 648 (1944).

⁷) *Ibid.* **26**, 2165 (1943).

⁸) *Mathews* (J. Phys. Chem. **9**, 641 (1905)) trouve: $\epsilon = 11,0$ (méthode de *Nernst*); *Hassel, Noeshagen* (loc. cit.) trouvent: $\mu = 3,17$.

⁹) Technique: *Naves*, Helv. **25**, 744 (1942); *N., Papazian*, *ibid.* 985.

¹⁰) Cfr. *Padmanabhan, Jalkar*, Am. Soc. **57**, 334 (1935).

¹¹) *Rupe*, Helv. **4**, 149 (1921).

¹²) A. **252**, 145 (1889).

RÉSUMÉ.

La carvone régénérée de sa semicarbazone est la p-menthadiène-1(6);8(9)-one-(2). La structure p-menthadiène-1(7);8(9)-one-(2) est exclue.

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

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

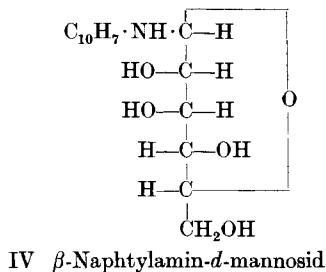
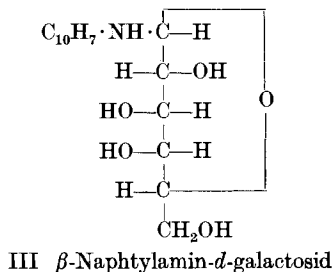
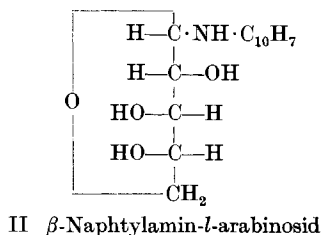
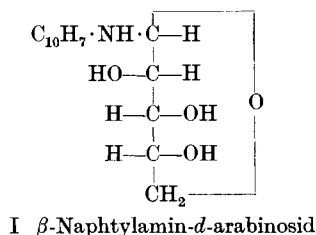
12. Über N-Glykoside des β -Naphtylamins

von *H. Lehr* und *H. Erlenmeyer*.

(14. XII. 45.)

In einer früheren, gemeinsam mit *H. Bloch* durchgeführten Untersuchung¹⁾ wurde über die hemmende Wirkung von einer Reihe von N-Glykosiden auf das Wachstum von Tuberkelbazillen berichtet. Im folgenden soll über die Darstellung der aus β -Naphtylamin erhaltenen Präparate berichtet werden, die im Zusammenhang mit dieser Untersuchung neu synthetisiert wurden. Die bei der Kondensation des Amins mit den Aldosen sich bildenden Produkte müssen als N-Glykoside formuliert werden, so dass die aus β -Naphtylamin mit den Zuckern *d*-Arabinose, *l*-Arabinose, *d*-Galaktose und *d*-Mannose erhaltenen Verbindungen die N-Glykoside (I—IV) darstellen.

Weiterhin wurde von den aus solchen Glykosiden durch eine *Amadori*-Umlagerung zu erhaltenden Isomeren neu dargestellt das N- β -Naphtyl-*d*-isoglucosamin (V).



¹⁾ *H. Lehr, Hubert Bloch* und *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **28**, 1415 (1945).