

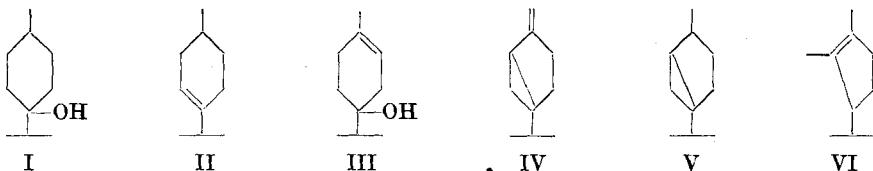
256. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXII<sup>1)</sup>.

Sur un p-menthanol-4 fondant à 53°

par Yves-René Naves.

(1 X 48)

Le p-menthanol-4 (méthyl-1-isopropyl-4-cyclohexanol-4) (I) a été décrit jusqu'à présent comme étant un liquide visqueux. On l'a obtenu à partir du menthène-3 (II), soit par l'intermédiaire de l'iodo-4, p-menthane ou du chloro-4, p-menthane<sup>2)</sup>, soit par celui de son ester trichloracétique<sup>3)</sup>, à partir de la méthyl-1-cyclohexanone-4 par la réaction de l'iodure d'isopropylmagnésium<sup>4)</sup>, enfin par l'hydrogénéation catalytique au contact du noir de platine du terpinène-1-ol-4 (p-menthène-1-ol-4) (III), préparé à partir du sabinène (IV), en solution dans le cyclohexane<sup>5)</sup>.



En hydrogénant ce même alcool, extrait de l'essence d'*Eucalyptus Dives*<sup>6)</sup>, au contact de nickel *Raney* et en phase liquide, j'ai obtenu un des stéréoisomères à l'état pur; il fond à 53° et son phényluréthane à 140°.

On a admis que la déshydratation du p-menthanol-4 sous l'action de l'hydrogénosulfate de potassium<sup>7)</sup> ou du chlorure de zinc<sup>8)</sup> conduit au menthène. Le produit obtenu par *Ruzicka* et *van Veen* au moyen de l'acide formique<sup>9)</sup> ne livre, par ozonolyse, ni acétone, ni aldéhyde formique.

1) LXXIème communication: *Helv.* **31**, 1926 (1948).

2) *v. Baeyer*, B. **26**, 2270 (1893); *Gandini*, G. **68**, 779 (1938).

3) *Masson* et *Reychler*, Bl. [3] **15**, 967 (1896); B. **29**, 1844 (1896); *Tschugaeff*, C. **1904**, I, 1327; *Kötz* et *Busch*, J. pr. [2] **119**, 18 (1928).

4) *Sabatier* et *Mailhe*, C. r. **142**, 439 (1906); Ann. chim. [8] **10**, 560 (1907); *Perkin*, Soc. **89**, 837 (1906).

5) *Ruzicka* et *van Veen*, A. **476**, 111 (1929).

6) Où il existe sous la forme lévogyre (*Ber. Schimmel*, **1928**, 46) alors que *Simonsen* et *Owen* (*The terpenes*, 2ème éd. I, 277, Cambridge 1947) omettent de mentionner l'existence de cette forme dans la nature.

7) *Perkin*, loc. cit.

8) *Sabatier* et *Mailhe*, loc. cit.; cf. *Wallach*, A. **392**, 65 (1912).

9) A. **476**, 111 (1929).

En recourant à l'anhydride phtalique, au bromhydrate d'aniline, à l'acide sulfurique comme agents déshydratants, j'ai obtenu des mélanges complexes d'hydrocarbures. Les spectres *Raman* de ces mélanges ne donnent aucun témoignage de la présence de thuyane (V), non plus de celle du dihydro-sabinène (VI) de *Wallach* dont on eût pu pressentir la présence. On sait en effet que le menthène-3 est isomérisé dans des conditions diverses en diméthyl-isopropyl-cyclopentènes<sup>1</sup>), et la formation de certains d'entre eux pourrait résulter de la production transitoire de thuyane. Ces spectres *Raman* ne renferment pas non plus les caractéristiques des produits de l'isomérisation du thuyane sous l'action de l'acide sulfurique.

Les produits de déshydratation, hydrogénés catalytiquement, livrent des mélanges de cis- et trans-p-menthanes, identifiés par déshydrogénération en p-cymène, et de produits non déshydrogénables, monocycliques, parmi lesquels il est possible que se trouvent des diméthyl-isopropyl-cyclopentanes.

### Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*; les autres déterminations analytiques usuelles l'ont été par M. *G. Reymond*. Les spectres *Raman* ont été photographiés et mesurés dans les Laboratoires de Chimie de l'*Ecole Normale Supérieure*, Paris (Prof. *G. Dupont*).

$\Delta n$  représente  $(n_F - n_C) \cdot 10^4$ . Les F. sont corrigés.

*p-Menthène-1-ol-4*. Il a été isolé par distillation fractionnée à partir d'essence d'*Eucalyptus Dives*:

$E_3 = 70-71^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9266$ ;  $n_C^{20} = 1,47313$ ;  $n_D^{20} = 1,47604$ ;  $n_F^{20} = 1,48308$ ;  
 $\Delta n = 99,5$ ;  $\Delta n/d = 107,4$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -24,32^\circ$ .

*p-Menthanol-4*. L'hydrogénéation a été effectuée au contact de 2% de nickel *Raney*, à 125—130°, sous 8 kg./cm<sup>2</sup> d'hydrogène. Le produit brut se congelaient entre 32 et 24°. Les cristaux essorés ont été recristallisés dans le pentane. F. 53°.

$C_{10}H_{20}O$  (156,26) Calculé C 76,86 H 12,90%  
Trové „ 76,66 „ 13,13%

Le phényluréthane, préparé de la manière usuelle, a été recristallisé dans l'éther de pétrole E. 60—80°. F. 140°.

$C_{17}H_{25}O_2N$  (275,378) Calculé C 74,14 H 9,15 N 5,09%  
Trové „ 73,96 „ 9,18 „ 4,85%

*Déshydratations*. a) Par l'anhydride phtalique; 180 gr. de p-menthol-4 et 200 gr. d'anhydride phtalique ont été chauffés au bain d'huile à 175—240°. Il a distillé 22,5 gr. d'eau (décantée) et 144,5 gr. (poids humide) d'hydrocarbures.

b) 300 gr. d'alcool et 6 gr. de bromhydrate d'aniline ont été chauffés de 125 à 225° avec distillation lente des produits de déshydratation. Il a été obtenu 260 gr. d'hydrocarbures.

c) 154 gr. d'alcool et 3 gr. d'acide sulfurique à 96% ont été chauffés dans un appareil distillatoire jusqu'au moment où le dégagement d'anhydride sulfureux est devenu intense.

Les produits bruts de chacune des opérations ont été lavés à neutralité, rectifiés par distillation sur sodium et fractionnés par de nouvelles distillations. Les produits des déshydratations par l'anhydride phtalique et par le bromhydrate d'aniline étaient sen-

<sup>1)</sup> *Schwenk, Borgwardt (Schering-Kahlbaum A.G.)*, Br. fr. 713 357 (1931); Frdl. 18, 581 (1933); *Zelinski et Arbusow*, C. r. Acad. Sc. U.R.S.S. 24, 544 (1939).

siblement homogènes et les fractions moyennes représentant plus de 90% des distillats ont été analysées. Par contre, les caractères des produits résultant de la déshydratation sur acide sulfurique variaient sensiblement.

	a	b	c
E <sub>760</sub> . . . . .	167—168°	167—168°	166—168°
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	0,8162	0,8147	0,8012—0,8055
n <sub>C</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,45120	1,45090	
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,45394	1,45358	1,4491—1,4508
n <sub>F</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,46060	1,46024	
Δn . . . . .	94,0	93,4	
[R] <sub>D</sub> (calculée = 45,71) .	45,83	45,93	
Analyse: % C . . . . .	86,80	86,76	86,77
% H . . . . .	13,16	13,23	13,19
(calculé, C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> : 86,86 et 13,15)			

*Essai d'isomérisation du produit de déshydratation b.* 138 gr. du produit et 7 gr. d'acide sulfurique à 96% ont été chauffés durant 30 minutes au reflux; puis les hydrocarbures ont été distillés, décantés, lavés, rectifiés sur sodium et fractionnés par distillation. Le distillat était sensiblement homogène: d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8125; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,45260.

*Hydrogénéation des produits de déshydratation.* L'hydrogénéation a été effectuée en présence d'acétate d'éthyle, au contact de Pt(O<sub>2</sub>) Adams, à 60°. Les produits obtenus ont été rectifiés sur sodium. Leur saturation a été éprouvée à l'aide de la solution chloroformique de tétranitro-méthane et de la solution diluée de permanganate de potassium. Ceux provenant des opérations a et b correspondaient à des mélanges de cis- et de trans-menthanes<sup>1)</sup> d'après leurs caractères moyens et l'essai de déhydrogénération rapporté ci-dessous. Ceux provenant des fractions résultant de l'opération c correspondaient à un mélange de diméthyl-isopropyl-cyclopentanes et de cis- et trans-menthanes. Les caractères de la fraction moyenne des diméthyl-isopropyl-cyclopentanes figurent ci-après, en c:

	a	b	c
E <sub>760</sub> . . . . .	168—168,5°	168—169°	161—162°
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	0,7990	0,7982	0,7852
n <sub>C</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,43780	1,43774	1,42973
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,44008	1,43997	1,43201
n <sub>F</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,44562	1,44550	1,43753
Δn . . . . .	78,2	77,6	78,0
Δn/d . . . . .	97,9	97,4	99,3
[R] <sub>D</sub> (calculée = 46,18) .	46,24	46,25	46,30
Analyse: % C . . . . .	85,54	85,50	85,56
% H . . . . .	14,29	14,32	14,38
(calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> : 85,62 et 14,38)			

<sup>1)</sup> Caractères des cis- et trans-p-menthanes: Skita et Schnek, B. 55, 148 (1922).

*Déshydrogénéation des produits d'hydrogénéation.* Les produits ont été distillés à la vitesse de 5 cm<sup>3</sup> par heure, sur une colonne de charbon palladié (20 gr.)<sup>1)</sup> portée à 300°, et repassés une fois. Les gaz dégagés étaient constitués presque entièrement par de l'hydrogène. Les rendements en p-cymène ont été évalués d'après la dispersion de réfraction des produits traités distillant entre 160° et 172°.

% p-cymène dans	a	b	c	c
			fr. 0,785	fr. 0,796
	78	73	env. 5	68

Les produits aromatiques ont été extraits après dilution dans 2 volumes de pentane, entre -65 et -75° par le dioxyde de soufre. Après évaporation du solvant, les produits solubles ont été traités par la technique de Huntress et coll.<sup>2)</sup> par l'acide chlorosulfurique. Les chlorures sulfoniques, traités par le carbonate d'ammonium, ont donné abondamment la sulfonamide F. 114—115° (essai du mélange) correspondant au p-cymène.

*Thuyane à partir de l'hydrazone de la thuyone*<sup>3)</sup>. L'hydrazone a été préparée en portant durant 4 heures au reflux 100 gr. de thuyone; 100 gr. de sulfate d'hydrazine technique; 150 gr. d'hydroxyde de potassium et 500 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique. L'hydrazone brute (98 gr.) titrait 18,54% N (théorie: 16,87%). Elle a été chauffée à 160—220° dans un appareil distillatoire, en présence de 60 gr. d'hydroxyde de potassium en poudre et de 0,1 gr. de sulfate de cuivre. Il a été obtenu 41 gr. de thuyane rectifié sur sodium:

$E_{732} = 156,6 - 156,8^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8171$ ;  $n_C^{20} = 1,43850$ ;  $n_D^{20} = 1,44083$ ;  $n_F^{20} = 1,44646$ ;  $\Delta n = 79,6$ ;  $\Delta n/d = 97,4$ ;  $[R]_D = 44,63$  (calculée = 43,98).

$C_{10}H_{18}$  (138,244) Calculé C 86,86 H 13,15%  
Trové „, 86,96 „, 13,22%

*Essai d'isomérisation du thuyane sur acide sulfurique à 96%.* La technique est celle de l'essai d'isomérisation du produit b (voyez ci-dessus). A partir de 26 gr. de thuyane, il fut obtenu 21 gr. de produit rectifié sur sodium.

$C_{10}H_{18}$  (138,244) Calculé C 86,86 H 13,15%  
Trové „, 86,97 „, 13,18%

Le produit fut fractionné par distillation:

$E_{734} = 165 - 168^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8092$  à 0,8111;  $n_D^{20} = 1,4472$  à 1,4487;  $\Delta n = 93,2$  à 93,7.

*Dihydro-sabinène de Wallach*<sup>4)</sup>. Le sabinène a été isolé des têtes d'essence de sabine:

$E_{733} = 162 - 163^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8437$ ;  $n_C^{20} = 1,46749$ ;  $n_D^{20} = 1,47082$ ;  $n_F^{20} = 1,47891$ ;  $\Delta n = 114,2$ ;  $\Delta n/d = 135,4$ ;  $[R]_D = 44,98$  (calculée = 43,51);  $\alpha_D = +72,00^\circ$ .

28 gr. ont été hydrogénés en présence de dioxane, sur 0,02 gr. de palladium déposé sur carbonate de calcium, à 20° et sous la pression atmosphérique. La quantité théorique d'hydrogène a été absorbée en 110 minutes (50% en 13 minutes; 75% en 25 minutes; et 90% en 40 minutes). Le produit a été rectifié sur sodium:

$E_{735} = 156,2 - 156,4^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8123$ ;  $n_C^{20} = 1,44628$ ;  $n_D^{20} = 1,44900$ ;  $n_F^{20} = 1,44559$ ;  $\Delta n = 93,1$ ;  $\Delta n/d = 114,6$ ;  $[R]_D = 45,61$  (calculée = 45,71);  $\alpha_D = -0,99^\circ$ .

$C_{10}H_{18}$  (138,244) Calculé C 86,86 H 13,15%  
Trové „, 87,00 „, 13,20%

<sup>1)</sup> Préparé selon Zelinski et Turowa-Pollak; 10% Pd.

<sup>2)</sup> Huntress et Carten, Am. Soc. **62**, 512 (1940); Huntress et Autenrieth, Am. Soc. **63**, 3446 (1941).

<sup>3)</sup> Cf. Kishner, C. **1911**, II, 363; Semmler et Feldstein, B. **47**, 388 (1914); Richter, Wolff et Presting, B. **64**, 877 (1931).

<sup>4)</sup> Wallach, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, **1910**, 544; C. **1911**, II, 802; Richter, Wolff et Presting, B. **64**, 875 (1931).

## Tableau.

*Spectres Raman.* La plupart des résultats sont les moyennes de deux ou trois déterminations. Les intensités ont été appréciées relativement. La répartition des fréquences sur des lignes horizontales a pour but de faciliter les comparaisons et ne préjuge pas de l'attribution des effets aux mêmes causes.

I	II	III	IV	V	VI	VII
—	—	—	400(1)	—	—	—
414	—	413	—	—	—	417(1)
(b1)	424(1)	(b1)	430(4)	—	—	427(1)
436	—	438	440(4)	439(1)	—	—
—	—	—	461(2)	465(1)	462(2)	—
—	—	—	—	—	478(2)	—
507(1)	—	503(1)	491(3)	—	—	502(1)
524(1)	522(1)	—	517(1)	—	—	—
553(2)	—	552(4)	—	—	561(2)	552(2)
—	—	—	571(2)	—	—	—
—	—	—	592(1)	—	590(5)	—
—	—	—	—	—	618(3)	—
643(1)	—	—	—	643(1)	—	—
676(1)	—	—	671(6)	668(2)	670(4)	—
—	—	—	695(4)	—	702(1)	705(1)
—	—	—	—	721(1)	—	—
749(8)	745(9)	747(7)	—	748(1)	—	747(7)
765(1)	—	—	765(8)	766(2)	763(1)	761(1)
798(2)	796(2)	797(3)	782(6)	787(2)	—	795(2)
811(2)	808(2)	810(3)	813(2)	—	—	808(2)
—	—	—	824(2)	—	821(2)	—
—	—	—	841(3)	—	841(b5)	—
—	—	—	851(3)	854(1)	855(b5)	—
875(4)	870(5)	873(4)	869(4)	870(1)	—	874(4)
897(1)	897(1)	896(2)	—	—	885(3)	894(2)
908(1)	—	907(2)	914(6)	—	—	906(1)
—	—	—	927(2)	920(1)	933(5)	—
955(4)	952(3)	957(4)	951(8)	955(4)	960(4)	956(3)
—	—	—	993(1)	997(1)	—	—
—	1003(1)	—	—	1005(1)	1002(b4)	—
—	—	—	1025(5)	1030(1)	1020(b4)	—
—	1050(1)	—	1055(3)	1058(1)	1048(2)	—
1076(b4)	1072(b4)	1069(b4)	—	1081(1)	—	1072(b4)
1102(b4)	1101(b4)	1103(b4)	1107(2)	1109(3)	1110(1)	1102(b4)
—	—	—	1122(3)	—	—	—
1142(1)	1137(1)	—	1139(2)	—	1134(3)	1138(1)
1165(2)	1162(2)	1163(2)	—	—	1168(b3)	1163(2)
1187(4)	1189(3)	1190(3)	1184(3)	—	1212(b3)	1189(4)
—	—	—	1209(2)	—	—	—
1231(3)	1228(2)	1231(2)	1231(4)	—	—	1230(3)

I	II	III	IV	V	VI	VII
1252(3)	1251(2)	1255(2)	1257(3)	1248(1)	—	1252(3)
1288 (b5)	1281 (b4)	1286 (b4)	1296(3)	1287 (b2)	1274(3)	1283 (b4)
1312 (b5)	1308 (b4)	1309 (b4)	1316(4)	—	1314 (b5)	1308 (b4)
1332(1)	1331(2)	1336(1)	—	1328	—	1336(1)
1348(1)	1345(1)	1348(1)	1346(1)	1356(1)	1346	1346(1)
1383(2)	1374(2)	1380(2)	1382(4)	1386(5)	1381(6)	1376(2)
1437(7)	1430(9)	1435(8)	1443 (b9)	1449 (b8)	1450 (b8)	1434(7)
1460(8)	1455(9)	1459(8)	1469 (b9)	1469 (b8)	1475 (b8)	1458(7)
—	—	—	—	1626(2)	—	—
1650(1)	—	—	—	1649(1)	—	—
1668(9)	1665(9)	1671(9)	—	1676(6)	1667(9)	1668(8)
—	—	—	—	1686(6)	—	—
—	—	2612(10)	—	—	2619(9)	—
2783(5)	2777(5)	2783(5)	2783(4)	2788(5)	2789(3)	2782(5)
2827 (b6)	2826(2) (b3)	2833(1) (b3)	—	—	2842(2)	—
2970 (b6)	2862 (b3)	2864 (b3)	2870 (b3)	2875 (b6)	2867(2) (b3)	2867(4)
—	2953	2963	2960	2967	2915(2)	2927(2)
—	—	—	—	—	2972(3)	2954(3)

*Références:*

- I: hydrocarbures par déshydratation sur l'anhydride phthalique.  
 II: hydrocarbures par déshydratation sur le bromhydrate d'aniline.  
 III: hydrocarbures par déshydratation sur l'acide sulfurique; fractions légères,  $d = 0,8032$ .  
 IV: thuyane<sup>1</sup>).  
 V: produits de l'isomérisation du thuyane sur l'acide sulfurique.  
 VI: dihydro-sabinène<sup>2</sup>).  
 VII: menthène-3<sup>3</sup>).

*Diméthyl-isopropyl-cyclopentane à partir du dihydro-sabinène.* L'hydrogénéation a été effectuée à 60°, à la pression atmosphérique, en présence d'acétate d'éthyle et de Pt(O<sub>2</sub>) Adams.

$E_{732} = 161 - 161,5^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0,7862$ ;  $n_C^{20} = 1,42996$ ;  $n_D^{20} = 1,43224$ ;  $n_F^{20} = 1,43778$ ;  $\Delta n = 78,2$ ;  $\Delta n/d = 99,5$ ;  $[R]_D = 46,29$  (calculée = 46,18).

$C_{10}H_{20}$  (140,260) Calculé C 85,62 H 14,38%  
 Trouvé „ 85,72 „ 14,24%

**RÉSUMÉ.**

L'hydrogénéation en phase liquide, au contact de nickel de Raney, du *l*-terpinène-1-ol-4 livre un p-menthanol-4 F. 53°, dont le phényluréthane F. 140°.

<sup>1</sup>) Cf. Bonino et Cella, Mem. Accad. Ital. **2**, 5 (1931), reproduit par Angus, Proc. Indian Acad. Sc. **8**, 556 (1938).

<sup>2</sup>) Cf. spectre du sabinène: Bonino et Cella, loc. cit.; Matsuno et Han, Bl. Chem. Soc. Japan **11**, 576 (1936); Neogi et Jatkar, J. Ind. Inst. Sc. A. **17**, 189 (1934).

<sup>3</sup>) Cf. Bonino et Brüll, G. **59**, 728 (1929); Gachard, Bl. Inst. Pin **1933**, 45,67.

Tandis que la déshydratation de ce menthanol au contact d'anhydride phtalique ou de bromhydrate d'aniline conduit principalement à des menthènes, l'action de l'acide sulfurique donne, en proportion prédominante, des dérivés cyclopenténiques ou cyclopentaniques.

Les spectres *Raman* des produits de déshydratation ne montrent pas la présence de dihydro-sabinène (diméthyl-isopropyl-cyclopentène) ni celle de thuyane, non plus celle des produits de l'isomérisation de ce dernier au contact d'acide sulfurique.

Je remercie M. le Prof. G. Dupont, M. Dulou et leurs collaborateurs pour le concours qu'ils m'ont apporté par la détermination des spectres *Raman* dans les Laboratoires de Chimie de l'*Ecole Normale Supérieure*, Paris.

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

**257. Die Wirkungsweise verschiedener Effektoren auf die Aktivität der alkalischen Nierenphosphatase (Magnesium, Mangan, Na-Carbonat-Hydrogencarbonat, Ammonium-Ionen und Aminosäuren).**

2. Mitteilung über Phosphatasen<sup>1)</sup>

von H. Aebl und I. Abelin.

(4. X. 48.)

Gross ist die Zahl der heute bekannten Stoffe, die in förderndem oder hemmendem Sinne eine Wirkung auf die Aktivität der Phosphatase ausüben. Die bekanntesten Aktivatoren der alkalischen Gewebsphosphatase sind vor allem das Magnesium, ferner Mangan, Kobalt, Calcium usw.; die meisten geben 2-wertige Kationen. Die bestuntersuchte Gruppe von Hemmkörpern sind die Peptide und Aminosäuren, deren Wirkung bei der Messung der Phosphatase-Aktivität im ungereinigten Extrakt eine bedeutende Rolle spielen. Es gibt auch Effektoren, die je nach ihrer Konzentration sowohl hemmend als auch aktivierend wirken können; wie z. B. Glykokoll. Wir verweisen bezüglich Aktivierung der Phosphatase durch Metallionen auf die vergleichenden Untersuchungen von *Bamann* und *Heumann*<sup>2)</sup> und diejenigen von *Cloetens*<sup>3)</sup>. Aus beiden Arbeiten geht

<sup>1)</sup> Über einen Teil der hier mitgeteilten Versuche wurde an der 33. Tagung des Schweizerischen Vereins der Physiologen und Pharmakologen vom 3. Juli 1948 in Bern bereits kurz referiert.

<sup>2)</sup> Naturwiss. **28**, 142 (1940); **28**, 535 (1940).

<sup>3)</sup> Naturwiss. **28**, 252 (1940).