

1. Produits secondaires de la préparation de l'hydroxy-dihydro-citronellal

par M. Stoll et P. Bolle.

(19 V 44)¹⁾

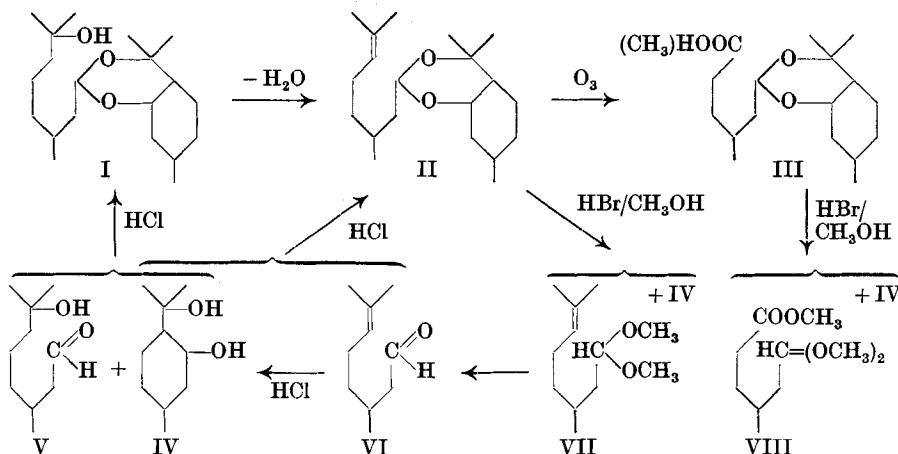
La préparation de l'hydroxy-dihydrocitronellal par hydrolyse acide de la combinaison bisulfitique du citronellal est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'huile neutre insoluble dans la solution bisulfitique.

Par une analyse chromatographique, nous avons séparé cette huile en ses deux composants:

$C_{20}H_{38}O_2$ (II) et $C_{20}H_{38}O_3$ (I).

Dans le mélange de ces deux corps, nous avons déterminé par réduction catalytique la présence de 60 % de produit non saturé. L'ozonolyse selon *F. Asinger*²⁾ nous a donné, à côté de produits neutres, un acide $C_{17}H_{30}O_4$ (III). Le même acide s'est formé lorsque nous avons oxydé l'aldéhyde obtenu selon *Fischer* et ses collaborateurs³⁾, avec de l'oxyde d'argent.

Par transposition avec du méthanol, l'ester méthylique de cet acide fut scindé en diméthylacétal de l'oxo-6-méthyl-4-hexanoate de méthyle VIII et en hydroxy-dihydro-isopulégol IV.



¹⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, la Maison *Firmenich & Cie*, le 17 juillet 1947.

²⁾ B. 75, 656 (1942).

³⁾ B. 65, 1467 (1932).

Par déshydratation sur de l'oxyde d'aluminium, le mélange des produits $C_{20}H_{38}O_3$ I et $C_{20}H_{36}O_2$ II est transformé en un produit unique $C_{20}H_{36}O_2$ II. Celui-ci donne par transposition avec du méthanol, conterant très peu d'HBr, le diméthylacétal du citronellal VII et l'hydroxy-dihydroisopulegol IV. Le produit I ne se distingue du produit II que par une molécule d'eau fixée sur la double liaison. Le produit $C_{20}H_{36}O_2$ doit donc avoir la constitution II et le produit hydraté $C_{20}H_{38}O_3$ la constitution I. Cela permet d'expliquer leur formation à partir de la combinaison bisulfitique de l'hydroxy-dihydrocitronellal V et du citronellal VI. L'acide minéral utilisé pour hydrater la combinaison bisulfitique du citronellal doit également hydrolyser en partie cette dernière et celle du produit déjà hydraté. Sous l'action de l'acide, le citronellal se transforme en partie en hydroxy-dihydroisopulegol¹⁾ qui s'acétalise ensuite avec le citronellal et l'hydroxy-dihydrocitronellal en produit $C_{20}H_{36}O_2$ II et en produit $C_{20}H_{38}O_3$ I.

Partie expérimentale.

(Les p. de f. ne sont pas corrigés)

Analyse chromatographique.

Les huiles formées au cours de l'hydratation de la combinaison bisulfitique du citronellal par l'acide minéral ont été lavées à l'eau, puis distillées.

A partir de 380 gr. d'huile brute, nous avons recueilli 229 gr. d'une fraction qui distillait sous un vide de 0,1 mm. de 140—152°.

$$d_4^{18} = 0,954 \quad n_D^{18} = 1,474 \quad \text{Trouvé C 75,13 \quad H 11,87\%}$$

Tableau I.

gr. fract. dissolvant	gr. de distillat vide en mm./ébull.	C%	H%	PM	d_4^t	n_D^t
0,4 + 0,25 éther pétrole	0,25 0,03/116°	77,96	11,80	294	26° 0,9263	26,7° 1,469
0,2 benzène pétrole	—	77,41	12,06	—	—	—
Calculé pour $C_{20}H_{36}O_2$ (II)		77,9	11,7	308	—	—
0,68 benzène	0,43 0,03/128—130°	73,64	11,7	334	25,7° 0,9651	25,7° 1,4717
0,7 benzène	0,25 0,03/129°	73,58	11,61	323	14° 0,9824	18° 1,4744
0,9 alcool benzène	0,45 0,03/130—131°	74,00	11,82	326	26° 0,965	25° 1,4718
Calculé pour $C_{20}H_{38}O_3$ (I)		73,6	11,6	326	—	—

RM_D calculé pour $C_{20}H_{36}O_2$ (II) $\bar{t} = 92,97$ trouvé 92,69

¹⁾ *Prins*, C. 1917, II. 289; *Barbier & Leser*, C. r. 124, 1305 (1897).

On a soumis 4 gr. à l'analyse chromatographique, sur une colonne de 19×4 cm. d'oxyde d'aluminium, selon *Brockmann*. Le chromatogramme a été développé par de l'éther de pétrole, puis par du benzène et analysé en prélevant au fur et à mesure de la filtration des fractions de 30 cm^3 , dont on évaporait le dissolvant. Les produits séparés par cette première analyse ont été chromatographiés chacun une seconde fois, et les produits obtenus, analysés. Les résultats sont consignés au tableau I.

Le produit serait donc bicyclique, non saturé, et contiendrait deux groupes éther-oxyde.

RM_D calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (I) 94,96 trouvé 94,62

Le produit serait également bicyclique, saturé et contiendrait encore, à côté des deux groupes éther-oxyde, un groupe hydroxyle.

Réduction catalytique.

Nous avons utilisé une fraction qui a été distillée alors qu'elle contenait encore de légères traces de bisulfite. De ce fait, elle a été partiellement déshydratée, ce qui explique sa teneur plus élevée en produit non saturé.

Eb. 0,05 mm. $129-133^\circ$ $d_4^{22} = 0,9311$

On a réduit 30,8 gr., soit 0,1 mol. de ce produit dans 220 cm^3 d'éther acétique en présence de 0,5 gr. de palladium sur BaSO_4 . En 1050 heures, le produit avait absorbé 1430 cm^3 d'hydrogène, soit environ 60% d'une molécule-gramme.

Ozonolyse.

On a dissous 125 gr. du produit utilisé pour l'hydrogénéation catalytique dans 1250 cm^3 d'éther acétique. Le mélange fut refroidi à -18° et traité pendant 9 heures par un courant d'oxygène ozonisé, contenant 4,15% de O_3 par litre, à raison de 27 litres par heure, soit avec 21,6 gr. d'ozone.

a) *Oxydation selon Asinger*: 125 cm^3 de la solution ci-dessus ont été distillés dans le vide. Les 14 gr. de résidus incolores furent dissous dans de l'éther et introduits goutte à goutte dans une suspension d'oxyde d'argent à $90-95^\circ$ faite à partir de 30 gr. de nitrate d'argent et maintenue en suspension par une agitation énergique. La réaction a été poursuivie pendant 3 heures après l'introduction.

Par un traitement approprié du produit de réaction, nous avons obtenu 5,85 gr. d'acide. On a estérifié 5 gr. de celui-ci par le diazométhane. Après rectification, nous avons recueilli 3,3 gr. d'une fraction distillant entre $110-116^\circ$ sous 0,01 mm.

$d_4^{17} = 1,0169$ $n_D^{17} = 1,4681$

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (III) Calculé C 69,17 H 10,33% I.E. 179,5

Trouvé „ 69,27 „ 10,43% „ 182

Rendement: 26,4%

b) *Réduction selon Fischer et Düll*: On a réduit 1125 cm^3 de la solution ozonolysée en présence de 0,5 gr. de catalyseur de palladium. En 237 heures, 5 litres d'hydrogène ont été absorbés. Après le traitement habituel, nous avons obtenu 100,6 gr. de produit neutre et 8,6 gr. de produit acide.

Le premier fut traité par une solution saturée de bisulfite de sodium. On put ainsi séparer 60 gr. de produit aldéhydique qui, après rectification, nous ont fourni 35 gr. de produit, distillant sous un vide de 0,04 mm., entre $120-126^\circ$. Par oxydation à l'oxyde d'argent, préparé avec 52 gr. de nitrate d'argent et 550 cm^3 de potasse alcoolique à 4%, nous avons transformé l'aldéhyde en acide qui, après estérification au diazométhane, nous a donné 22 gr. d'un ester présentant les constantes physiques suivantes:

Eb. 0,05 mm. $125-127^\circ$ $d_4^{17,5} = 1,010$ $n_D^{17,5} = 1,4686$

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (III) Trouvé C 69,4 H 10,35%

RM_D calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$ 85,86; trouvé 86,04%

Les 8,6 gr. de fraction acide nous ont encore donné 4,5 gr. du même ester.

Rendement: 23,5%.

Transposition de l'acétal cyclique III en diméthylacétal VIII.

On a dissous 10 gr. de l'ester méthylique III dans 200 cm³ d'alcool méthylique contenant 0,05% de gaz bromhydrique sec et on les a chauffés à ébullition pendant une nuit; l'alcool a été distillé après neutralisation de l'acide bromhydrique par de la potasse alcoolique. Par un fractionnement répété, nous avons isolé des 11,2 gr. de résidus les fractions suivantes:

(7 mm.)	1) 103—109° 2,75 gr. I.E. 224
	2) 109—118° 0,7 gr. I.E. 196
	3) 133—135° 1,3 gr. cristallisé
(0,05 mm.)	4) 120—125° 5,35 gr.

Pour mieux séparer les fractions, nous les avons saponifiées, puis nous avons séparé les parties acides des parties neutres.

Ces dernières furent cristallisées dans de l'éther de pétrole. Les cristaux ont finalement fondu à 55—57°. Leur point de fusion n'a subi aucun changement quand on les a a mélangés à l'hydroxy-dihydroisopulégo.

Les parties acides ont été estérifiées par du méthanol contenant de l'acide bromhydrique.

Eb. 8 mm. 103—106°

$C_{10}H_{20}O_4$ (VIII)	Calculé C 58,80	H 9,87	OCH_3 45,58%
	Trouvé „ 58,26	„ 9,72	„ 44,68%

Déshydratation du produit brut. (I et II.)

On a chauffé 166 gr. d'huile distillée une fois à 325° dans un courant d'azote et en présence de Al_2O_3 . Après le traitement habituel, nous avons obtenu 112 gr. d'une fraction qui distillait sous un vide de 0,03 mm. à 127—130°. Pour la débarrasser de toute trace d'alcool, nous l'avons distillée 3 fois sur du sodium, ce qui nous a finalement donné 84 gr. du produit suivant:

$d_4^{17} = 0,9260$	$n_D^{18} = 1,4736$	$[\alpha]_D^{15} = -5,60$
$C_{20}H_{38}O_2$ (II)	Calculé C 77,9	H 11,7%

Trouvé „ 78,11 „ 11,74%

Avec l'acide perphthalique, nous avons pu fixer 1,12 atomes d'oxygène.

Transposition du produit non saturé (II) en diméthylacétal du citronellal (VII).

10 gr. du produit déshydraté (II) ont été chauffés à reflux avec 200 cm³ de méthanol contenant 0,1 gr. d'HBr. Après avoir neutralisé l'acide avec 0,69 cm³ de potasse alcoolique à 10%, on a évaporé l'alcool et traité le produit suivant la méthode habituelle. Par deux distillations fractionnées, nous avons réussi à séparer 2,55 gr. d'une première fraction, distillant entre 89—92° sous 7 mm. de pression, de 2,0 gr. d'hydroxy-dihydroisopulégo distillant à 83° sous 0,01 mm. de pression. Résidus: 4,4 gr.

Cette première fraction a donné l'analyse suivante:

$C_{12}H_{28}O_2$ (VII)	Calculé C 71,23	H 12,95	CH_3O 30,68%
	Trouvé „ 72,03	„ 13,18	„ 28,87%

Cet acétal a été saponifié avec de l'acide sulfurique à 1%, et le citronellal ainsi récupéré, transformé en semicarbazone. Après deux cristallisations, cette dernière fondait d'une manière constante à 82—83°.

$C_{11}H_{23}ON_3$	Calculé C 61,64	H 11,28	N 19,61%
	Trouvé „ 61,88	„ 10,79	„ 19,40%

Genève, Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie*,
(Successseurs de *Chuit, Naef & Cie*).