

84. Synthèses de produits macrocycliques à odeur musquée.

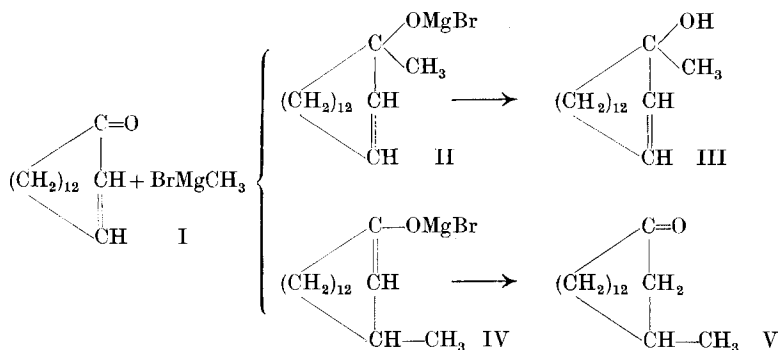
9e Communication¹⁾

Transformation de la cyclopentadécène-2-one-1 en muscone

par M. Stoll et A. Commarmont.

(7 II 48)

Nous avons décrit dans des travaux précédents la préparation des cyclopolyméthylène-cétols-1,2²⁾ et leur déshydratation en cyclopolyméthylène-cétones non saturées en $\alpha\beta$ ³⁾. La cyclopentadécène-2-one-1 (I) étant ainsi devenue d'un accès facile, nous avons pensé qu'en fixant sur sa molécule, en position 1,4 du système conjugué, le magnésien du bromure de méthyle selon la méthode de *Kharasch* et *Lambert*⁴⁾, nous obtiendrions directement, après hydrolyse du produit d'addition IV, la muscone racémique (V) avec de bons rendements.



Un essai dans ce sens nous a effectivement permis d'isoler de la muscone racémique (V), à côté du cyclopentadécène-2-méthyl-1-ol-1 (III) dans les produits de réaction. Le rendement en produit provenant de la fixation en position 1,4 n'était toutefois que le cinquième environ de celui provenant de la fixation en position 1,2 sur le groupe carbonyle. Il semble donc que l'influence du catalyseur de *Kharasch*, le chlorure de cuivre, soit moins efficace dans la série des produits macrocycliques que dans la série cyclohexanique.

¹⁾ 8e Communication, *Helv.* **31**, 543 (1948).

²⁾ *M. Stoll et A. Rouvé*, *Helv.* **30**, 1822 (1947).

³⁾ *M. Stoll*, *Helv.* **30**, 1837 (1947).

⁴⁾ *Am. Soc.* **63**, 2315 (1941).

Partie expérimentale.

(Les F. ne sont pas corrigés.)

Cyclopentadécène-2-one-1 (I).

Ce produit a été obtenu par déshydratation de la cyclopentadécanolone-1,2 selon la méthode décrite précédemment (l. c.).

$$\text{Eb.}_{0,13 \text{ mm}} 123-127^{\circ} \quad d_4^{19,6} = 0,938 \quad n_D^{19,7} = 1,4944$$

$$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O} \text{ (I)} \quad \text{Calculé C } 81,00 \quad \text{H } 11,78\%$$

$$\text{Trouvé } ,, 80,93 \quad ,, 11,85\%$$

Le produit cristallise à température ordinaire.

Muscone racémique (V) et cyclopentadécène-2-méthyle-1-ol-1 (III).

On a préparé le magnésien du bromure de méthyle selon les indications de *Kharasch*, en utilisant 1,5 gr. de magnésium et les autres ingrédients en proportion. La solution du magnésien a été filtrée sous une légère pression d'azote absolu et transvasée dans un ballon rempli d'azote et contenant 50 mgr. de Cu_2Cl_2 séché dans le vide sur du P_2O_5 . Tout en agitant mécaniquement la solution du magnésien, on a introduit dans l'espace de 30 minutes une solution de 11,1 gr. de cyclopentadécénone I dans 20 cm³ d'éther absolu. Température $< +10^{\circ}$. A la fin de la réaction, il restait encore du chlorure de cuivre non dissous. Après hydrolyse à l'acide chlorhydrique dilué, etc., on a obtenu 11,87 gr. de produit de réaction brut ayant une forte odeur de musc, fournissant 10,75 gr. passant sous 0,2 mm à 127—132°. Par oximation, on a déterminé dans cette fraction 27% de cétone $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}^{1)}$.

Semicarbazone de la muscone: 9,55 gr. ont été traités avec de l'acétate de semicarbazide. On sépara environ 2 gr. de semicarbazone brute qui, après plusieurs cristallisations dans du méthanol, fondait fixe à 140—141°. Le F. restait inchangé lorsqu'on la mélangeait avec la semicarbazone de la muscone naturelle.

$$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ON}_3\text{(V)} \quad \text{Calculé C } 69,10 \quad \text{H } 11,26 \quad \text{N } 14,22\%$$

$$\text{Trouvé } ,, 69,22 \quad ,, 11,08 \quad ,, 14,31\%$$

Phénylsemicarbazone de la muscone: 0,8 gr. de la semicarbazone provenant de la cristallisation précédente ont été mélangés avec 2 gr. d'aniline pure et plongés 5 minutes dans un bain d'huile chauffé de 150 à 185°. Fort dégagement d'ammoniaque. La phénylsemicarbazone ainsi préparée fut cristallisée plusieurs fois dans de l'éthanol. F. 170—171°.

$$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ON}_3 \text{ (V)} \quad \text{Calculé C } 74,35 \quad \text{H } 10,04 \quad \text{N } 11,31\%$$

$$\text{Trouvé } ,, 74,27 \quad ,, 9,95 \quad ,, 11,32\%$$

Alcool tertiaire III: Les produits (8,2 gr.) qui ne s'étaient pas combinés avec l'acétate de semicarbazide ont été distillés. La fraction de cœur (Eb. 0,06 mm 122—123°, 5,2 gr.) fut analysée.

$$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O} \text{ (III)} \quad \text{Calculé C } 80,60 \quad \text{H } 12,70 \quad \text{H act. } 0,41\%$$

$$\text{Trouvé } ,, 81,31 \quad ,, 12,60 \quad ,, ,, 0,42\%$$

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

¹⁾ Ce produit contenait peut-être encore un peu de la cétone initiale non entrée en réaction.