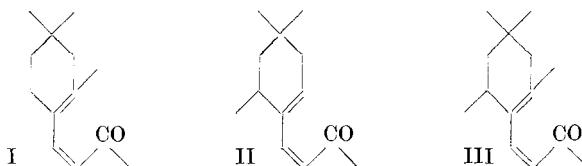


251. **Produits à odeur de violette.**48<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>.**Synthèse de la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone**par **R. Vonderwah<sup>2)</sup>** et **H. Schinz.**

(26 VIII 52)

*A. Brenner & H. Schinz* ont décrit récemment<sup>3)</sup> l'oxydation du cyclolavandulol en cyclolavandulal et la condensation de ce dernier en cyclolavandulylidène-acétone (I). Cette cétone possède un intérêt à cause de sa parenté structurale avec les ionones. Son odeur ne montrait cependant pas d'analogie avec celle de la violette.



Vers 1909, *Merling & Welde*<sup>4)</sup> avaient préparé la cétone II qu'on peut considérer comme une iso-cyclolavandulylidène-acétone. L'odeur de cette substance rappelait celle de la violette et de la rose. Ces auteurs furent parmi les premiers à chercher une relation entre l'odeur et la constitution dans le domaine des parfums de violette.

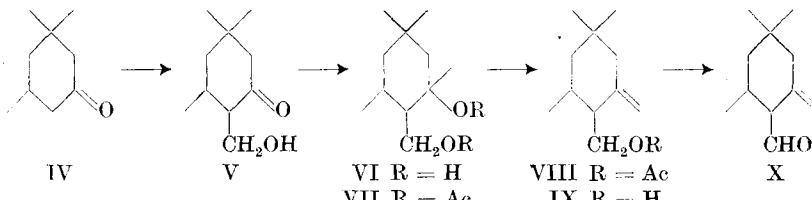
Dans le présent mémoire, nous décrivons la synthèse de la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone (III), substance formée, sur le papier, soit à partir de I soit à partir de II, par adjonction d'un groupe méthyle.

**A. Première méthode.**

La dihydro-isophorone (IV) a été transformée en méthyl-5-cyclolavandulol (IX) selon le procédé employé par *U. Steiner & H. Schinz*<sup>5)</sup> pour la préparation du cyclolavandulol à partir de la diméthyl-1,1-cyclohexanone-3. En condensant IV avec une solution d'aldéhyde formique en présence de carbonate de potassium, on obtient la triméthyl-1,1,5-hydroxyméthyl-4-cyclohexanone-3 (V) avec un mauvais rendement. Par réaction selon *Grignard* avec le  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,

<sup>1)</sup> 47<sup>e</sup> communication, *Helv.* **35**, 1826 (1952).<sup>2)</sup> Voir Thèse *R. Vonderwah*, E.P.F., Zurich 1952.<sup>3)</sup> *Helv.* **35**, 1615 (1952).<sup>4)</sup> *A. 366*, 123 (1909); la synthèse passe par les étapes acide triméthyl-1,1,5-cyclohexanone-3-carboxylique-4, acide triméthyl-1,1,5-hydroxy-3-cyclohexane-carboxylique-4, triméthyl-1,1,5-formyl-4-cyclohexène-3.<sup>5)</sup> *Helv.* **34**, 1508 (1951).

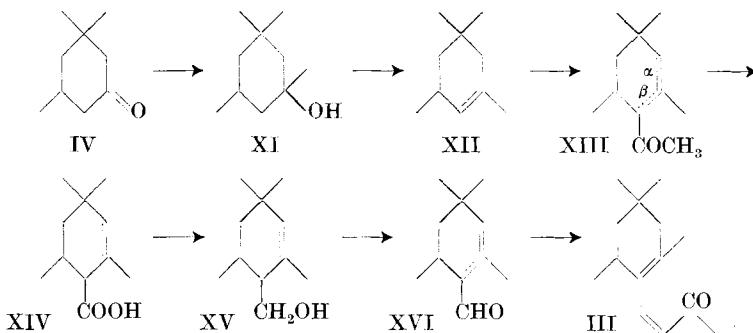
ce céto-alcool donne le tétraméthyl-1,1,3,5-hydroxy-3-hydroxy-méthyl-4-cyclohexane (VI), qui est transformé en diacétate VII. La pyrolyse de celui-ci conduit à l'acétate primaire VIII avec la double liaison seminucléaire, comme l'indiquent les bandes à 893 et 1658 cm<sup>-1</sup> du spectre IR. L'alcool IX libre, obtenu par saponification de VIII, fournit deux allophanates F. 164 et 108° qui représentent vraisemblablement les deux stéréoisomères de la forme  $\gamma$ .



L'oxydation de l'alcool IX selon *A. Lauchenauer & H. Schinz*<sup>1)</sup> livre le méthyl-5-cyclolavandulal (X), caractérisé par la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 166°. Pour la liaison éthylénique, on peut admettre la position seminucléaire comme dans le cas de l'alcool de départ, car le spectre UV. du dérivé indique  $\lambda_{\text{max}}$  360 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,3$ , typique pour une double liaison non conjuguée<sup>2)</sup>. Vu le mauvais rendement lors de la première étape (IV—V), cette synthèse fut arrêtée à l'aldéhyde X.

### B. Deuxième méthode.

Le tétraméthyl-1,1,3,5-hydroxy-3-cyclohexane (XI), préparé par réaction de la dihydro-isophorone (IV) avec le  $\text{CH}_3\text{MgI}$  est déshydraté par l'hydrogénosulfate de potassium. Le tétraméthyl-1,1,3,5-cyclohexène-3 (XII) ainsi formé est exempt de forme  $\gamma$ : le spectre IR. montre des bandes à 812 et 1675 cm<sup>-1</sup>, tandis que celles à 890 et 1650 cm<sup>-1</sup> sont absentes. Les réactions ultérieures furent exécutées selon un principe indiqué par *A. Brenner & H. Schinz*<sup>3)</sup>.



<sup>1)</sup> Helv. **32**, 1265 (1949).

<sup>2)</sup> *E. A. Braude & E. R. H. Jones*, Soc. **1945**, 498; *J. D. Roberts & C. Green*, Am. Soc. **68**, 214 (1946).

<sup>3)</sup> L. c.

La condensation de l'hydrocarbure XII avec le chlorure d'acétyle en présence de tétrachlorure d'étain suivie d'un traitement à la collidine donne le tétraméthyl-1,1,3,5-acétyl-4-cyclohexène-2 (XIII)<sup>1)</sup>. Selon le spectre UV., cette cétone renferme un peu d'isomère  $\beta^2$ <sup>3)</sup>. En revanche, elle est exempte de forme  $\gamma$ , l'ozonolyse ne donnant pas d'aldéhyde formique. L'oxydation de XIII par l'hypobromite de sodium<sup>4)</sup> fournit un acide homogène F. 41°, constitué par la forme  $\alpha$  (XIV) pure; il faut donc admettre une isomérisation de la petite quantité de produit  $\beta$  en  $\alpha$  pendant l'oxydation. Le spectre UV. montre une faible absorption continue ( $\lambda$  220 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,1$ ). Le spectre IR. (fig. 1) accuse des bandes à 838 et 1670 cm $^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{CH}-$ ).

La réduction de XIV par LiAlH<sub>4</sub> conduit au méthyl-5-cyclolavandulol (XV). L'allophanate, homogène, F. 157,5°, donne un abaissement du F. de 18° en mélange avec l'allophanate F. 164° de forme  $\gamma$ , obtenu sous A. Ici, également, il s'agit de la forme  $\alpha$ , comme il est démontré par le spectre IR. (fig. 2). Insaturé en  $\beta, \gamma$ , cet alcool n'est pas oxydable selon *Oppenauer*. Par contre, il peut l'être d'après *Lauchenauer & Schinz*. Cette opération est cependant accompagnée d'une transposition partielle de la liaison éthylénique de  $\beta, \gamma$  en  $\alpha, \beta$  du groupe fonctionnel. En effet, selon le spectre UV., l'aldéhyde résultant XVI contient env. 20% d'isomère  $\beta$ . Du mélange des deux aldéhydes une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 139° est obtenue, correspondant au dérivé du composé  $\beta$  ( $\lambda_{\max}$  385 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,43^5$ )<sup>6)</sup>. Spectre IR. de XVI voir fig. 3.

La condensation du méthyl-5-cyclolavandulal (XVI) avec l'acétone en présence d'hydroxyde de barium ayant échoué<sup>7)</sup>, elle fut effectuée au moyen d'éthylate de sodium selon le procédé décrit par *H. Köster*<sup>8)</sup>. Après purification par le réactif de *Girard & Sandulesco*, la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone obtenue, présente les constantes suivantes:  $d_4^{18} = 0,9315$ ;  $n_D^{18} = 1,5178$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{14}H_{22}O$  63,73; trouvée 67,10;  $EM_D = +3,37$ . Le spectre UV. accusant  $\lambda_{\max}$  298 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,92$ , la cétone possède la forme  $\beta$ .

<sup>1)</sup> G. Darzens, C. r. **150**, 707; **151**, 758 (1910); voir L. Ruzicka, D. R. Koolhaas & A. H. Wind, Helv. **14**, 1151 (1931); J. Colonge & K. Mostafavi, Bl. [6] **335** (1939).

<sup>2)</sup> Pour les désignations  $\alpha, \beta, \gamma$ , voir U. Steiner & H. Schinz, Helv. **34**, 1510, note 4.

<sup>3)</sup> E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer & J. B. Toogood, Soc. **1949**, 1891; R. B. Turner & D. M. Voille, Am. Soc. **72**, 4166 (1950); **73**, 1403 (1951).

<sup>4)</sup> W. S. Johnson, C. D. Gutsche, R. D. Offenhauer, Am. Soc. **68**, 1648 (1948).

<sup>5)</sup> C'est pendant la formation du dérivé que la transposition devient probablement complète.

<sup>6)</sup> E. A. Braude & E. R. H. Jones, Soc. **1945**, 498; J. D. Roberts & C. Green, Am. Soc. **68**, 214 (1946).

<sup>7)</sup> Selon les indications de Brenner & Schinz pour la condensation du cyclolavandulal avec l'acétone, l. c.

<sup>8)</sup> B. **77**, 553 (1944).

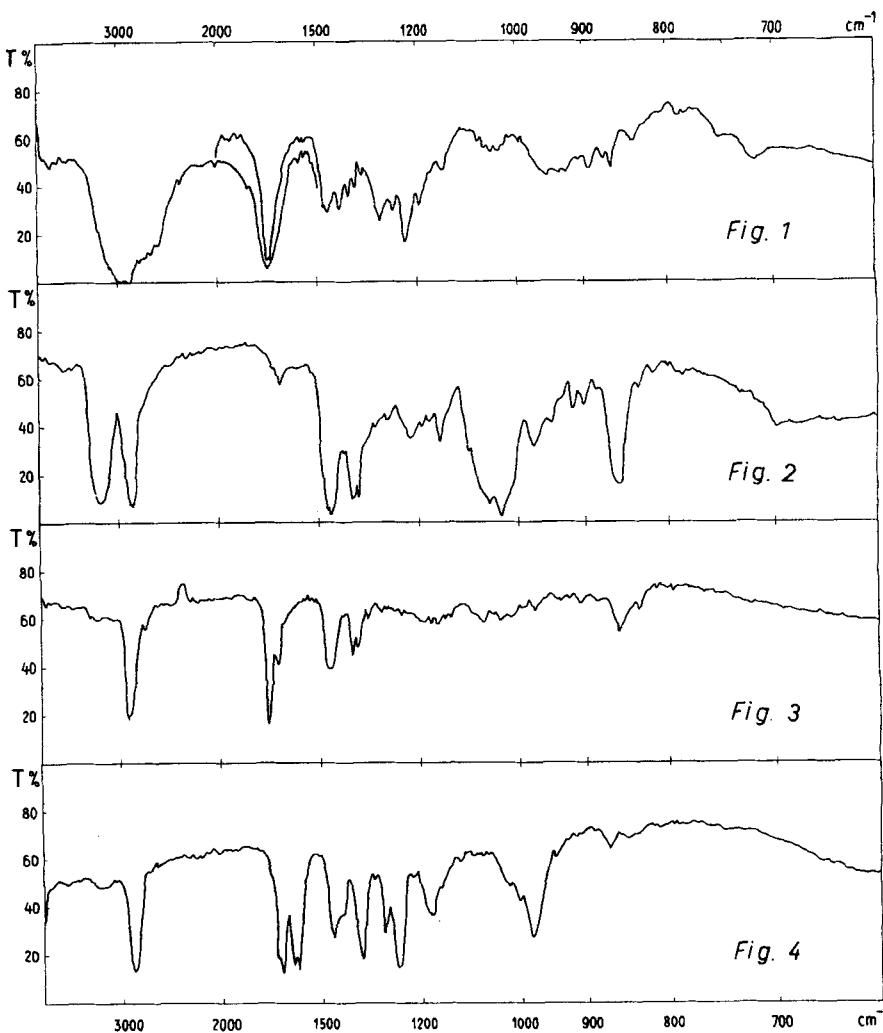
Interprétation des spectres IR.<sup>1)</sup>

Fig. 1: Acide méthyl-5-cyclolavandulique,  $\alpha$  (XIV):  $\delta(\text{CH})\alpha$  838, f;  $\nu(\text{CC})\alpha$  1670, f;  $\nu(\text{OH})-\text{COOH}$  (pont H) 2400, F;  $\delta(\text{OH})-\text{COOH}$  930, large;  $\nu(\text{CO})-\text{COOH}$  1695, FF; hexacycle substitué en 1, 3, 4, 5 860, M; doublet du groupe gem-diméthyle vers 1370.

Fig. 2: Méthyl-5-cyclolavandulol,  $\alpha$  (XV):  $\delta(\text{CH})\alpha$  818, f et 837, f;  $\nu(\text{CC})\alpha$  1670, f;  $\delta(\text{OH})$  1024, FF;  $\nu(\text{OH})$  3380, FF; hexacycle substitué en 1, 3, 4, 5 858, M; doublet gem-diméthyle 1370.

Fig. 3: Méthyl-5-cyclolavandulal, mélange  $\alpha$  et peu de  $\beta$  (XVI):  $\delta(\text{CH})\alpha$  837, f;  $\nu(\text{CC})\alpha$  1670, F;  $\nu(\text{CC})\beta$  1638, F;  $\nu(\text{CH})-\text{CHO}$  2700, m;  $\nu(\text{CO})-\text{CHO}$  1718, FF; hexacycle substitué en 1, 3, 4, 5 858, M; doublet gem-diméthyle 1370.

Fig. 4: Méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone,  $\beta$  (III):  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  1705, sh et 1690, sh;  $\nu(\text{CC})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  1618, F et 1595 F;  $\nu(\text{CO})\beta$  1670, FF;  $\text{CH}_3\text{CO}-$  1220, ff et 1170, M;  $\delta(\text{CH})$  chaïnon latéral 980, F; hexacycle substitué en 1, 3, 4, 5 868.

<sup>1)</sup> L'estimation des intensités est désignée dans l'ordre croissant par ff, f, m, M, F, FF, des très faibles aux très fortes en passant par les moyennes; sh signifie épaulement (side hill). Les chiffres indiquent les  $\text{cm}^{-1}$  (,wave numbers“).

La valeur de l'exaltation moléculaire, supérieure à celles de la  $\beta$ -ionone et de la  $\beta$ -ironone, mais inférieure à celle de la cyclolavandulylidène-acétone de *Brenner & Schinz*, s'explique bien par la formule de la nouvelle cétone: le groupe méthyle en 5 provoque un certain encombrement stérique du système de résonance; cet encombrement est cependant plus petit que celui dû au groupe gém.-diméthyle dans les cas de la  $\beta$ -ionone et de la  $\beta$ -ironone.

La cétone III est caractérisée par la phénylsemicarbazone F. 166<sup>0</sup> et la dinitro-2,4-phénylhydrazone, dont deux fractions F. 164<sup>0</sup> et 136<sup>0</sup> ont été isolées; les spectres UV. montrant tous deux  $\lambda_{\text{max}}$  392 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,5$ , typique pour le dérivé d'une cétone à deux doubles liaisons conjuguées, il s'agit ici éventuellement d'isomorphisme. Spectre IR. de la cétone voir fig. 4.

La méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone qui, de par sa constitution, se rapproche de la méthyl-5-ionone<sup>1</sup>), dégage une odeur faible, rappelant en grande dilution celle de la violette.

Nous remercions la Maison *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scers, Genève*, d'avoir bien voulu encourager ce travail.

### Partie expérimentale<sup>2</sup>).

#### A. Première méthode.

*Triméthyl-1,1,5-hydroxyméthyl-4-cyclohexanone-3* (V). Un mélange de 8,0 g de dihydro-isophorone (IV)<sup>3</sup>, 5 g de formaline à 38% et 2,2 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est agité à 60<sup>0</sup> durant 10 min. On extrait par l'éther, lave à neutralité avec de la saumure, sèche et évapore le solvant. La distillation sous 11 mm fournit: 1. 75—80<sup>0</sup>, 4,48 g, dihydro-isophorone régénérée; 2. 131—133<sup>0</sup>, 1,84 g, cétoalcool V; 3. 140—145<sup>0</sup>, 1,89 g, queue. La fraction 2, redistillée dans un ballon de *Vigreux*, donne une fraction de cœur: E<sub>0,08</sub> 81—82<sup>0</sup>; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9878; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4684; RM<sub>D</sub> calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 47,72; trouvée 47,94.

4,446 mg subst. ont donné 11,521 mg CO<sub>2</sub> et 4,327 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 70,54 H 10,66% Trouvé C 70,72 H 10,89%

Phénylsemicarbazone: aiguilles F. 192,5—193<sup>0</sup>.

3,745 mg subst. ont donné 9,210 mg CO<sub>2</sub> et 2,780 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> Calculé C 67,30 H 8,31% Trouvé C 67,11 H 8,31%

Une prolongation de la durée d'opération augmente sensiblement la formation de produits secondaires, tels que la dihydroxy-méthyl-dihydro-isophorone qui se laisse aisément isoler de la fraction 3 cristallisant lentement. Après 4 recristallisations dans l'éther, on obtient des aiguilles, F. 106,5—107<sup>0</sup>.

3,700 mg subst. ont donné 8,926 mg CO<sub>2</sub> et 3,298 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 65,97 H 10,07% Trouvé C 65,83 H 9,97%

Des nombreux essais de condensation en présence d'autres catalyseurs alcalins ou acides, soit à partir de la dihydro-isophorone ou de l'isophorone, aucun n'a donné un résultat satisfaisant.

*Tétraméthyl-1,1,3,5-hydroxyméthyl-4-cyclohexane*. Une solution éthérée de magnésien préparée à partir de 22 g de CH<sub>3</sub>I et 3,6 g de Mg, refroidie à -15<sup>0</sup>, est additionnée goutte à goutte de 8,44 g de céto-alcool V dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther. On laisse reposer

<sup>1)</sup> *A. Rouvé & M. Stoll, Helv. 30, 2216 (1947).*

<sup>2)</sup> Les F. ont été déterminés dans un bloc de cuivre et ne sont pas corrigés.

<sup>3)</sup> Voir *A. Brenner & H. Schinz, Helv. 35, 1615 (1952)*, partie expérimentale sous 1.

une nuit, puis chauffe à reflux pendant une demi-heure. La décomposition se fait par  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On obtient 5,0 g (54%) de glycol VI, renfermant une petite quantité de produit déshydraté IX.

*Méthyl-5-cyclolavandulol (IX):* *Diacétate VII.* 12,14 g de glycol VI et 27 g d'anhydride acétique sont chauffés durant 1 h. à 175—185° dans un ballon de *Vigreux* en présence de deux gouttes de pyridine. Par distillation fractionnée, on obtient 12,24 g de diacétate VII,  $E_{0,06}$  93—98°.

*Pyrolyse.* 7,53 g de diacétate VII sont soumis à la décomposition thermique en l'espace d'une demi-heure à 280—315° sous 650 mm. Le distillat est repris dans de l'éther et l'acide acétique est éliminé par des lavages avec une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . On sépare alors par distillation 3,34 g de monocétate VIII et 1,88 g d'un mélange de VIII et de VII. L'acétate VIII présente les constantes suivantes:  $E_{11}$  106—107°;  $d_4^{19} = 0,9372$ ;  $n_D^{19} = 1,4630$ ;  $\text{RM}_D$  calculée pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$  | 61,21; trouvée 61,80.

3,814 mg subst. ont donné 10,364 mg  $\text{CO}_2$  et 3,626 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$  Calculé C 74,24 H 10,55% Trouvé C 74,17 H 10,64%

Spectre IR.: bandes à 893 et à 1658  $\text{cm}^{-1}$ .

*Saponification.* 3,83 g d'acétate VIII sont saponifiés avec 2,2 g de KOH dissous dans 17 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{OH}$  par chauffage à ébullition pendant 1 h. On isole 1,28 g d'alcool IX,  $E_{11}$  99—101°;  $n_D^{22} = 1,4763$ .

*Allophanate:* a) aiguilles peu solubles dans l'alcool, F. 164—165° (recristallisées 4 fois dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); b) fines aiguilles, F. 108,5—109,5°, plus solubles, isolées des eaux-mères, recristallisées 3 fois, puis sublimées au vide poussé.

a) 3,722 mg subst. ont donné 8,356 mg  $\text{CO}_2$  et 2,898 mg  $\text{H}_2\text{O}$

b) 3,618 mg subst. ont donné 8,152 mg  $\text{CO}_2$  et 2,831 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  Calculé C 61,39 H 8,72%

Trouvé a) C 61,27 H 8,71% b) C 61,49 H 8,75%

*Méthyl-cyclolavandulol (X).* 2,42 g d'alcool IX sont chauffés avec 1,05 g d'isopropylate d'aluminium dans un ballon de *Vigreux* (avec une colonne isolée mesurant 10 cm) durant 50 min. à 100—110°, puis en élevant la température jusqu'à 130—140° dans les dernières 5 min., sous 11 mm. Tout l'alcool isopropylique formé étant éliminé, l'on ajoute en une portion 3,05 g d'aldéhyde anisique fraîchement distillé; le ballon est alors chauffé de telle sorte que le méthyl-5-cyclolavandulol distille rapidement. La rectification donne 1,86 g (78%) d'aldéhyde X.  $E_{11}$  90—91°;  $d_4^{20} = 0,9072$ ;  $n_D^{20} = 1,4694$ ;  $\text{RM}_D$  calculée pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  | 50,34; trouvée 51,05.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: aiguilles oranges, F. 166° (4 fois dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

3,999 mg subst. ont donné 8,682 mg  $\text{CO}_2$  et 2,260 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,804 mg subst. ont donné 0,421 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  (23°, 725 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 58,94 H 6,41 N 16,18%

Trouvé „, 59,25 „, 6,32 „, 16,52%

Spectre UV. du dérivé:  $\lambda_{\text{max}}$  à 360 et à 221 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,34$  et 4,18 resp.)

## B. Deuxième méthode.

*Tétraméthyl-1,1,3,5-hydroxy-3-cyclohexane (XI).* On prépare le magnésien avec 20,6 g de Mg et 150 g de  $\text{CH}_3\text{I}$ , refroidit à 0° et introduit 100 g de dihydro-isophorone (IV) dans de l'éther de façon que la température ne s'élève pas au-dessus de 0°. Après repos de 12 h. à température ambiante, on chauffe une demi-heure à reflux. Par décomposition du produit de réaction avec l'HCl, extraction par l'éther, etc., on obtient 70,9 g de produit solide (XI). Recristallisées 4 fois dans l'éther, les aiguilles fondent à 81°.

3,606 mg subst. ont donné 10,120 mg  $\text{CO}_2$  et 4,158 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  Calculé C 76,86 H 12,90% Trouvé C 76,59 H 12,90%

*Tétraméthyl-1,1,3,5-cyclohexène-3 (XII).* Les 70,9 g de carbinol XI sont déshydratés à l'aide de 70 g de  $\text{KHSO}_4$  pulvérisé, à 160° sous 500 mm. Obtenu 89% d'hydrocarbure

XII,  $E_{720}$  129—130°;  $d_4^{20}$  = 0,7991;  $n_D^{20}$  = 1,4460;  $RM_D$  calculée pour  $C_{10}H_{18}$  [1] 45,71; trouvée 46,09.

3,307 mg subst. ont donné 10,480 mg  $CO_2$  et 3,952 mg  $H_2O$   
 $C_{10}H_{18}$  Calculé C 86,87 H 13,12% Trouvé C 86,48 H 13,37%

Le spectre IR. montre la bande caractéristique de la forme  $\alpha$  à 812  $cm^{-1}$  avec son équivalent à 1675  $cm^{-1}$ , tandis que les bandes typiques de la forme  $\gamma$  à 890  $cm^{-1}$  et à 1650  $cm^{-1}$  ne sont pas présentes.

*Tétraméthyl-1,1,3,5-acétyl-4-cyclohexène-2 (XIII).* Dans un mélange de 73 g d'hydrocarbure XII et de 40 g de  $CH_3COCl$ , refroidi à 0°, on introduit en agitant énergiquement en l'espace d'une min. 5 g de  $SnCl_4$ . On remue encore 20 min. à 0° et 20 min. à température ambiante. On traite avec l'HCl à 10%, extrait par l'éther et lave à l'eau. Le résidu de la solution éthérrée est chauffé à 200—215° avec 135 g de collidine durant 4 h. On reprend par l'éther, écarte l'excès de collidine par des lavages à l'HCl et à l'eau. Par distillation fractionnée, on récupère 41,8 g du produit de départ XII. On isole en outre 36 g (88% par rapport à l'hydrocarbure entré en réaction).  $E_{11}$  92°;  $d_4^{17}$  = 0,9036;  $n_D^{17}$  = 1,4686;  $RM_D$  calculé pour  $C_{12}H_{20}O$  [1] 54,96; trouvée 55,50. Spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  240  $m\mu$ ,  $\log \varepsilon$  = 3,20. Le spectre IR. est caractérisé par les bandes  $\delta$  ( $CH\alpha$ ) à 818  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CC)\beta$  à 1620  $cm^{-3}$  et  $\nu(CO)\alpha$  à 1700  $cm^{-1}$ . Les bandes à 890 et à 1650  $cm^{-1}$  de la forme  $\gamma$  sont absentes.

Semicarbazone: ne cristallise qu'au bout de 10 jours; fines aiguilles, F. 174,5° (4 fois dans  $CH_3OH$ ).

2,010 mg subst. ont donné 4,852 mg  $CO_2$  et 1,740 mg  $H_2O$   
 $C_{13}H_{23}ON_3$  Calculé C 65,78 H 9,77% Trouvé C 65,88 H 9,69%

L'ozonolyse de la cétone, selon la méthode utilisée dans notre laboratoire<sup>1)</sup>, ne donne pas d'aldéhyde formique.

*Acide méthyl-5-cyclolavandulique (XIV).* On verse goutte à goutte 49  $cm^3$  de brome dans une solution de 130 g de NaOH dans 830  $cm^3$  d' $H_2O$  (—15°). L'hypobromite ainsi formé est ajouté lentement sous agitation dans un mélange de 36 g de cétone XIII dans 360 g de dioxane. On chauffe alors pendant 2 h. à 80°. L'excès de NaOBr est détruit avec une solution de  $NaHSO_3$ , puis on acidifie et extrait par l'éther. Les parties acides sont séparées par NaOH 2-n. En acidulant les solutions alcalines et par extraction à l'éther, on isole 17,73 g d'une huile visqueuse, cristallisant lentement, F. 41°.  $E_{0,02}$  85—86°;  $n_D^{20}$  = 1,4746.

3,540 mg subst. ont donné 9,385 mg  $CO_2$  et 3,209 mg  $H_2O$

$C_{11}H_{18}O_2$  Calculé C 72,49 H 9,96 Trouvé C 72,35 H 10,14%

Spectre UV.: 260  $m\mu$ ;  $\log \varepsilon$  = 2,3; 240:2,6; 220:3,1. Spectre IR. voir fig. 1.

*Méthyl-5-cyclolavandulol (XV).* 10 g d'acide XIV dans 20  $cm^3$  d'éther anhydre sont réduits par 5,0 g de  $LiAlH_4$  en suspension dans 150  $cm^3$  d'éther<sup>2)</sup>. Le complexe est décomposé avec HCl. Obtenu 6,52 g d'alcool XV,  $E_{11}$  97—98°. Récupérés 0,61 g d'acide. Une fraction d'analyse de XV montre:  $E_{11}$  98°;  $d_4^{19}$  = 0,9148;  $n_D^{19}$  = 1,4787;  $RM_D$  calculée pour  $C_{11}H_{20}O$  [1] 51,85; trouvée 52,13.

3,436 mg subst. ont donné 9,864 mg  $CO_2$  et 3,708 mg  $H_2O$

$C_{11}H_{20}O$  Calculé C 78,51 H 11,98% Trouvé C 78,33 H 12,06%

Spectre IR., voir fig. 2.

Allophanate: F. 157,5° (6 fois dans  $C_2H_5OH$ ).

2,962 mg subst. ont donné 6,646 mg  $CO_2$  et 2,290 mg  $H_2O$

$C_{13}H_{22}O_3N_2$  Calculé C 61,39 H 8,72% Trouvé C 61,23 H 8,65%

Un mélange avec l'allophanate F. 164° de forme  $\gamma$  fond à 139°.

L'alcool ne se laisse pas oxyder selon Oppenauer (60 h. à 100°), ce qui confirme la position de la double liaison.

<sup>1)</sup> L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & Ch. Tavel, Helv. **31**, 257 (1948); C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, Helv. **32**, 1739 (1949).

<sup>2)</sup> Pour la technique voir p. ex. Brenner & Schinz, I. c.

*Méthyl-5-cyclolavandulal (XVI).* 7,84 g d'alcool XV sont oxydés selon la méthode déjà décrite. La rectification du produit de réaction livre 6,34 g d'aldéhyde XVI.  $E_{11}$  83—99°. Une fraction de cœur montre:  $E_{11}$  83—85°;  $d_4^{21} = 0,9054$ ;  $n_D^{21} = 1,4638$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{11}H_{18}O$  [i] 50,34; trouvée 50,64.

3,434 mg subst. ont donné 9,968 mg  $CO_2$  et 3,366 mg  $H_2O$

$C_{11}H_{18}O$  Calculé C 79,46 H 10,91 Trouvé C 79,22 H 10,95%

Spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  228  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,34$ ; spectre IR., voir fig. 3.

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone:* fines aiguilles oranges, F. 139° (recristallisées dans  $CH_3OH$ ). Spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  385; 238; 224  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,43$ ; 4,18; 4,16).

3,628 mg subst. ont donné 7,804 mg  $CO_2$  et 2,030 mg  $H_2O$

$C_{17}H_{22}O_4N_4$  Calculé C 58,94 H 6,41% Trouvé C 58,71 H 6,26%

*Méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone (III).* A une solution de  $NaOC_2H_5$  préparée à partir de 1,42 g de Na et 24,3  $cm^3$  de  $C_2H_5OH$  on ajoute lentement, à -15°, 8,38 g d'aldéhyde XVI dans 46,5  $cm^3$  d'acétone anhydre. On laisse reposer durant une nuit à 0° sous  $N_2$ . On évapore sous vide le solvant et extrait le résidu brun par l'éther de pétrole. La solution est lavée avec  $HCl$  et  $H_2O$ . La distillation du produit fournit: 1.  $E_{0,06}$  63—68° 4,09 g, têtes; 2. 75—78° 3,01 g, cétone III. La fraction 2 est purifiée par le réactif P de *Girard & Sandulesco*.  $E_{0,1}$  83°;  $d_4^{18} = 0,9315$ ;  $n_D^{18} = 1,5178$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{14}H_{22}O$  2 63,73; trouvée 67,10;  $EM_D = +3,37$ .

3,610 mg subst. ont donné 10,721 mg  $CO_2$  et 3,375 mg  $H_2O$

$C_{14}H_{22}O$  Calculé C 81,50 H 10,75% Trouvé C 81,04 H 10,46%

Spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  298  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,92$ ; spectre IR. voir fig. 4.

*Phénylsemicarbazone:* paillettes incolores, jaunissant lentement à la lumière, F. 166° (6 fois dans  $CH_3OH$ ).

3,810 mg subst. ont donné 10,364 mg  $CO_2$  et 2,927 mg  $H_2O$

$C_{21}H_{29}ON_3$  Calculé C 74,30 H 8,61% Trouvé C 74,24 H 8,60%

Spectre UV. de la phénylsemicarbazone:  $\lambda_{\max}$  à 296 et à 234  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,52$  et 4,24 respectivement.

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone:* F. 148—150° à l'état brut. Par recristallisation dans  $C_2H_5OH$  et chromatographie sur alumine (activité II—III), on isole difficilement une fraction F. 136° (peu net), paillettes oranges (a), et une fraction F. 164° (b).

a) 3,676 mg subst. ont donné 8,342 mg  $CO_2$  et 2,264 mg  $H_2O$

b) 3,696 mg subst. ont donné 8,357 mg  $CO_2$  et 2,175 mg  $H_2O$

$C_{20}H_{26}O_4N_4$  Calculé C 62,16 H 6,78%

Trouvé a) C 61,93 H 6,89% b) C 61,71 H 6,59%

Les spectres UV. de ces deux préparations sont pratiquement identiques,  $\lambda_{\max}$  à 392  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,49$ .

Les analyses ont été effectuées dans notre laboratoire de micro-analyse par *M. W. Manser*. Les spectres UV. ont été déterminés par *M. Häfliger*, et les spectres IR. par *M. A. Hübscher* dans un spectrophotomètre *Baird*. Pour l'interprétation des spectres IR., nous sommes redevables à *M. H. H. Günthard*.

#### RÉSUMÉ.

Le méthyl-5-cyclolavandulol et le méthyl-5-cyclolavandulal sont préparés à partir de la dihydro-isophorone par deux méthodes différentes. Le méthyl-5-cyclolavandulal est transformé en méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone, composé apparenté aux irones. La nouvelle cétone possède la forme  $\beta$ .

Laboratoire de Chimie organique de  
l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.