

251. Produits à odeur de violette.

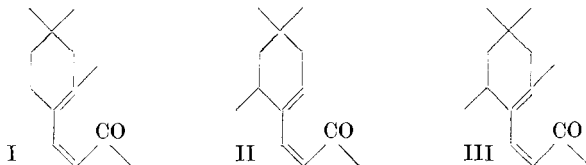
48^e communication¹⁾.

Synthèse de la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone

par R. Vonderwahl²⁾ et H. Schinz.

(26 VIII 52)

A. Brenner & H. Schinz ont décrit récemment³⁾ 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 & Welde⁴⁾ 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. Schinz⁵⁾ 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 CH_3MgI ,

¹⁾ 47^e communication, Helv. **35**, 1826 (1952).

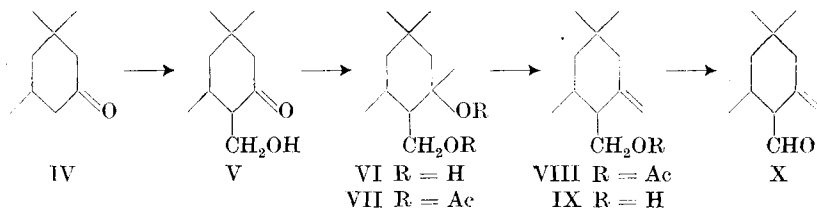
²⁾ Voir Thèse R. Vonderwahl, E.P.F., Zurich 1952.

³⁾ Helv. **35**, 1615 (1952).

⁴⁾ 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.

⁵⁾ Helv. **34**, 1508 (1951).

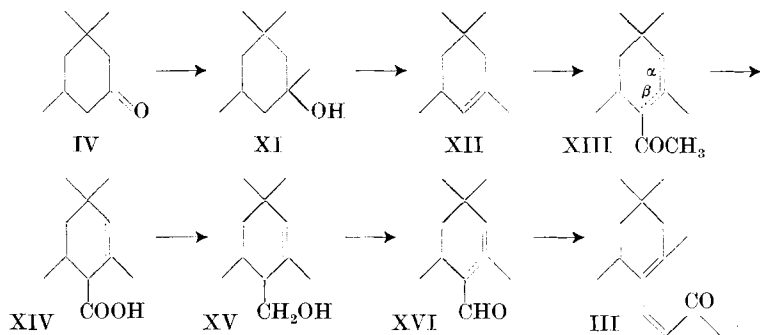
ce céto-alcool donne le tétraméthyl-1,1,3,5-hydroxy-3-hydroxy-méthyl-4-cyclohexane (VI), qui est transformé en diacétate VII. La pyrolyse de celui-ci conduit à l'acétate primaire VIII avec la double liaison seminucléaire, comme l'indiquent les bandes à 893 et 1658 cm^{-1} du spectre IR. L'alcool IX libre,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



L'oxydation de l'alcool IX selon *A. Lauchenauer & H. Schinz*¹⁾ livre le méthyl-5-cyclohexylaldehyde (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 λ_{max} 360 μ , $\log \epsilon = 4,3$, typique pour une double liaison non conjuguée²⁾. 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 CH_3MgI est déshydraté par l'hydrogénosulfate de potassium. Le tétraméthyl-1,1,3,5-cyclohexène-3 (XII) ainsi formé est exempt de forme γ : le spectre IR. montre des bandes à 812 et 1675 cm^{-1} , tandis que celles à 890 et 1650 cm^{-1} sont absentes. Les réactions ultérieures furent exécutées selon un principe indiqué par *A. Brenner & H. Schinz*³⁾.



¹⁾ Helv. **32**, 1265 (1949).

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

³⁾ L. c.

La condensation de l'hydrocarbure XII avec le chlorure d'acétylène 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)¹). Selon le spectre UV., cette cétone renferme un peu d'isomère β^2)³). En revanche, elle est exempte de forme γ , l'ozonolyse ne donnant pas d'aldéhyde formique. L'oxydation de XIII par l'hypobromite de sodium⁴) fournit un acide homogène F. 41°, constitué par la forme α (XIV) pure; il faut donc admettre une isomérisation de la petite quantité de produit β en α pendant l'oxydation. Le spectre UV. montre une faible absorption continue (λ 220 m μ , $\log \epsilon = 3,1$). Le spectre IR. (fig. 1) accuse des bandes à 838 et 1670 cm⁻¹ ($>C=CH-$).

La réduction de XIV par LiAlH₄ 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 γ , obtenu sous A. Ici, également, il s'agit de la forme α , comme il est démontré par le spectre IR. (fig. 2). Insaturé en β, γ , 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 β, γ en α, β du groupe fonctionnel. En effet, selon le spectre UV., l'aldéhyde résultant XVI contient env. 20% d'isomère β . Du mélange des deux aldéhydes une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 139° est obtenue, correspondant au dérivé du composé β (λ_{\max} 385 m μ , $\log \epsilon = 4,43^5$)⁶). Spectre IR. de XVI voir fig. 3.

La condensation du méthyl-5-cyclolavandulal (XVI) avec l'acétone en présence d'hydroxyde de barium ayant échoué⁷), elle fut effectuée au moyen d'éthylate de sodium selon le procédé décrit par *H. Köster*⁸). 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 C₁₄H₂₂O \bar{m} 63,73; trouvée 67,10; $EM_D = +3,37$. Le spectre UV. accusant λ_{\max} 298 m μ , $\log \epsilon = 3,92$, la cétone possède la forme β .

¹) *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).

²) Pour les désignations α, β, γ , voir *U. Steiner & H. Schinz*, Helv. **34**, 1510, note 4.

³) *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).

⁴) *W. S. Johnson, C. D. Gutsche, R. D. Offenbauer*, Am. Soc. **68**, 1648 (1948).

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

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

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

⁸) *B. 77*, 553 (1944).

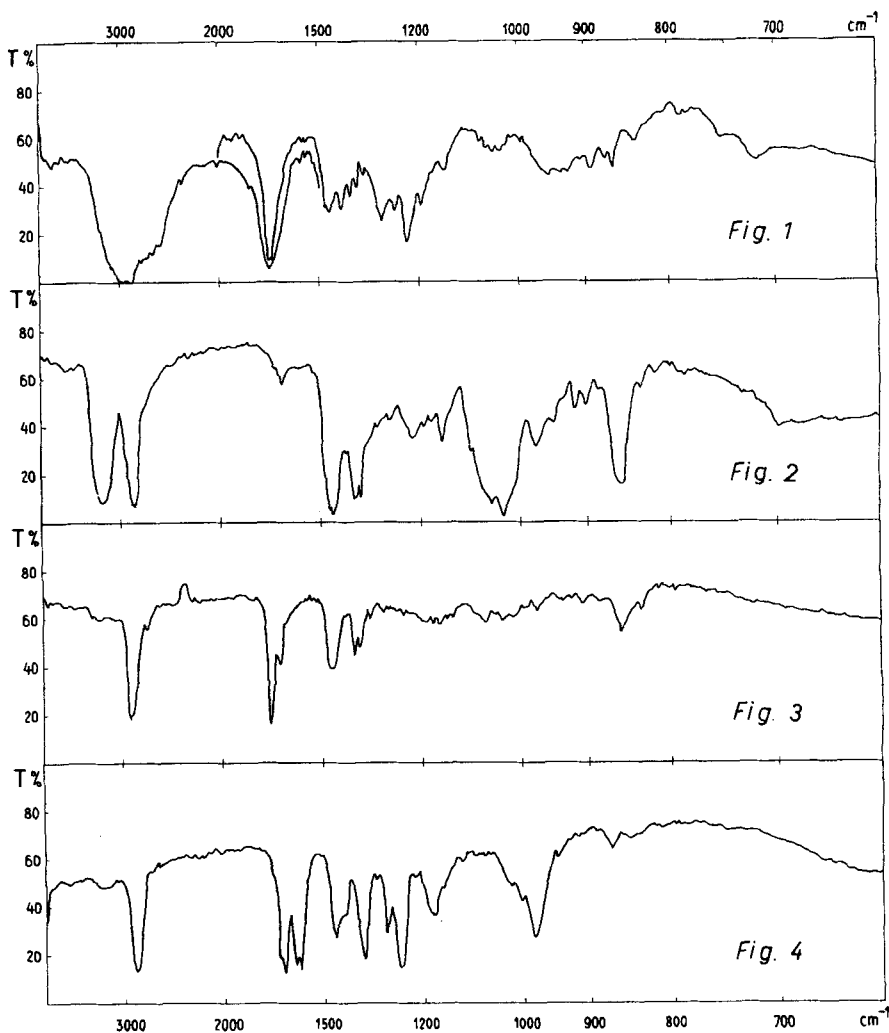
Interprétation des spectres IR.¹⁾

Fig. 1: Acide méthyl-5-cyclolavandulique, α (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, α (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 d' α et peu de β (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, β (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; $\delta(\text{CH})$ chaînon latéral 980, F; hexacycle substitué en 1, 3, 4, 5 868.

¹⁾ 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 cm^{-1} („wave numbers“).

La valeur de l'exaltation moléculaire, supérieure à celles de la β -ionone et de la β -irone, 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 β -ionone et de la β -irone.

La cétone III est caractérisée par la phénylsemicarbazone F. 166° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone, dont deux fractions F. 164° et 136° ont été isolées; les spectres UV. montrant tous deux λ_{\max} 392 m μ , $\log \epsilon = 4,5$, 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-ionone¹⁾, dégage une odeur faible, rappelant en grande dilution celle de la violette.

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

Partie expérimentale²⁾.

A. Première méthode.

Triméthyl-1,1,5-hydroxyméthyl-4-cyclohexanone-3 (V). Un mélange de 8,0 g de dihydro-isophorone (IV)³⁾, 5 g de formaline à 38% et 2,2 g de K₂CO₃ est agité à 60° 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°, 4,48 g, dihydro-isophorone régénérée; 2. 131–133°, 1,84 g, cétoalcool V; 3. 140–145°, 1,89 g, queue. La fraction 2, redistillée dans un ballon de *Vigreux*, donne une fraction de cœur: E_{0,08} 81–82°; $d_4^{20} = 0,9878$; $n_D^{20} = 1,4684$; RM_D calc. pour C₁₀H₁₈O₂ 47,72; trouvée 47,94.

4,446 mg subst. ont donné 11,521 mg CO₂ et 4,327 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Calculé C 70,54 H 10,66% Trouvé C 70,72 H 10,89%

Phénylsemicarbazone: aiguilles F. 192,5–193°.

3,745 mg subst. ont donné 9,210 mg CO₂ et 2,780 mg H₂O

C₁₇H₂₅O₂N₃ 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°.

3,700 mg subst. ont donné 8,926 mg CO₂ et 3,298 mg H₂O

C₁₁H₂₀O₃ 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-hydroxy-3-hydroxyméthyl-4-cyclohexane. Une solution étherée de magnésien préparée à partir de 22 g de CH₃I et 3,6 g de Mg, refroidie à –15°, est additionnée goutte à goutte de 8,44 g de céto-alcool V dans 20 cm³ d'éther. On laisse reposer

¹⁾ A. Rouvé & M. Stoll, *Helv.* **30**, 2216 (1947).

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

³⁾ Voir A. Brenner & H. Schinz, *Helv.* **35**, 1615 (1952), partie expérimentale sous C.

une nuit, puis chauffe à reflux pendant une demi-heure. La décomposition se fait par NH_4Cl . 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, $F_{0,06}$ 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 Na_2CO_3 . On sépare alors par distillation 3,34 g de monoacétate VIII et 1,88 g d'un mélange de VIII et de VII. L'acétate VIII présente les constantes suivantes: E_{11} 106—107°; $d_4^{19} = 0,9372$; $n_D^{19} = 1,4630$; RM_D calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ | 1 61,21; trouvée 61,89.

3,814 mg subst. ont donné 10,364 mg CO_2 et 3,626 mg H_2O

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

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

Saponification. 3,83 g d'acétate VIII sont saponifiés avec 2,2 g de KOH dissous dans 17 cm^3 de CH_3OH 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 CH_3OH); 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 CO_2 et 2,898 mg H_2O

b) 3,618 mg subst. ont donné 8,152 mg CO_2 et 2,831 mg H_2O

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

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

Méthyl-cyclolavandulal (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-cyclolavandulal distille rapidement. La rectification donne 1,86 g (78%) d'aldéhyde X. E_{11} 90—91°; $d_4^{20} = 0,9072$; $n_D^{20} = 1,4694$; RM_D calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ | 1 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 CO_2 et 2,260 mg H_2O

2,804 mg subst. ont donné 0,421 cm^3 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: λ_{max} à 360 et à 221 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,34$ 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 CH_3I , 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 CO_2 et 4,158 mg H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ 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 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 α à 812 cm^{-1} avec son équivalent à 1675 cm^{-1} , tandis que les bandes typiques de la forme γ 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 étherée 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.: λ_{max} $240\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,20$. Le spectre IR. est caractérisé par les bandes $\delta(CH)\alpha$ à 818 cm^{-1} , $\nu(CC)\beta$ à 1620 cm^{-1} et $\nu(CO)\alpha$ à 1700 cm^{-1} . Les bandes à 890 et à 1650 cm^{-1} de la forme γ sont absentes.

Semicarbazone: ne cristallise qu'au bout de 10 jours; fines aiguilles, F. $174,5^\circ$ (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 laboratoire¹⁾, 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 dioxanne. 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° . $E_{0,03}$ 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.: $260\text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 2,3$; $240:2,6$; $220:3,1$. 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'éther²⁾. 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. $157,5^\circ$ (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 γ 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.

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

²⁾ Pour la technique voir p. ex. Brenner & Schinz, l. 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 $C_{11}H_{18}O$ [1 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.: λ_{max} 228 m μ , $\log \epsilon = 3,34$; spectre IR., voir fig. 3.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: fines aiguilles oranges, F. 139° (recristallisées dans CH_3OH). Spectre UV.: λ_{max} 385; 238; 224 m μ ($\log \epsilon = 4,43$; 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 cm³ de C_2H_5OH on ajoute lentement, à -15°, 8,38 g d'aldéhyde XVI dans 46,5 cm³ 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 $C_{14}H_{22}O$ ϵ 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.: λ_{max} 298 m μ , $\log \epsilon = 3,92$; 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: λ_{max} à 296 et à 234 m μ , $\log \epsilon = 4,52$ 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, λ_{max} à 392 m μ , $\log \epsilon = 4,49$.

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 β .

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