

252. Produits à odeur de violette.

49^e communication¹).

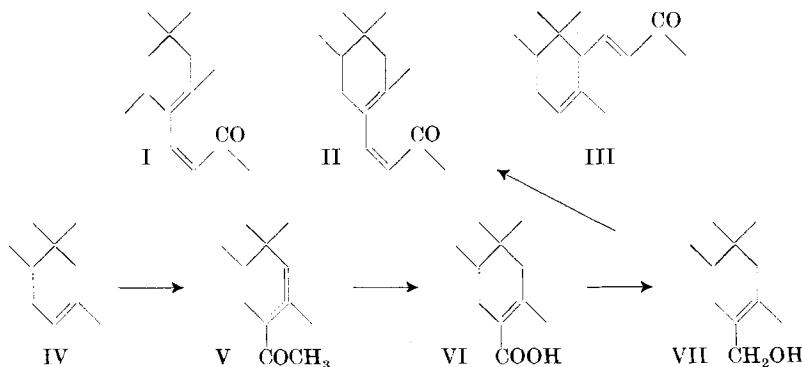
Synthèse de la méthyl-6-cyclolavandulylidène-acétone

par R. Vonderwahl et H. Schinz.

(26 VIII 52)

Après avoir préparé la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone (I)¹), il était intéressant de connaître son isomère portant un groupe méthyle en position 6 du noyau cyclohexénique²). Cette nouvelle cétone II possède quant à la structure des affinités avec les irones (III), dont elle se distingue uniquement par la position du chaînon latéral buténonique.

La synthèse de la méthyl-6-cyclolavandulylidène-acétone fut effectuée à partir du tétraméthyl-1,1,3,6-cyclohexène-3 (IV), hydrocarbure obtenu comme produit secondaire par *H. Favre*, lors de la synthèse d'une γ -ironie³). Le procédé suivi est analogue à celui employé pour la préparation de l'isomère méthylé en 5.



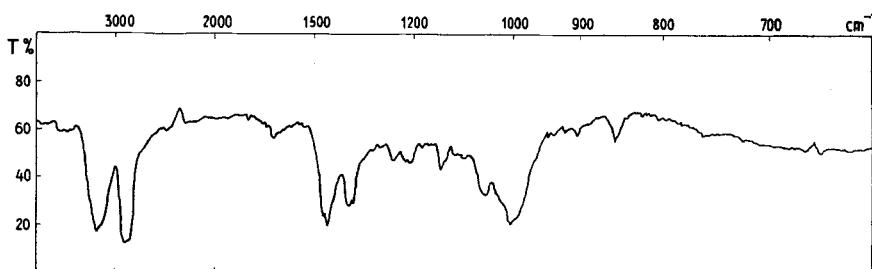
D'après le spectre IR., l'hydrocarbure IV contient encore un peu d'isomère γ qui n'influence cependant pas le cours de la réaction⁴). Le tétraméthyl-1,1,3,6-acétyl-4-cyclohexène-3 (V) renferme une petite quantité de cétone β , comme c'était le cas pour le composé analogue décrit dans la communication précédente. L'oxydation de V par l'hypobromite fournit l'acide méthyl-6-cyclolavandulique, huile visqueuse, qui est réduit par LiAlH_4 . Le méthyl-cyclolavandulol

¹) 48^e communication, *Helv.* **35**, 1997 (1952).²) Pour la numérotation voir *G. Tschudi & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1230 (1952), note 3.³) Thèse *H. Favre*, E.P.F., Zürich 1951; voir un prochain mémoire de *H. Favre & H. Schinz*.⁴) Voir *A. Brenner & H. Schinz*, *Helv.* **35**, 1336 (1952).

dont l'allophanate fond à 158,5° est de forme β pure (VII), comme il ressort du spectre IR. (fig.). Il s'ensuit la forme β aussi pour l'acide de départ (VI). L'alcool VII, insaturé en α, β , est traité selon Oppenauer avec un mélange d'acétone et de benzène en présence d'isopropylate d'aluminium, pour donner directement la méthyl-6- β -cyclolavandulylidène-acétone (III). Celle-ci, après purification, présente les constantes suivantes: $d_4^{19} = 0,9434$; $n_D^{19} = 1,5322$; RM_D calculée pour $C_{14}H_{22}O$ [2 63,73; trouvée 67, 79; $EM_D = 4,06$.

La phénylsemicarbazone F. 196°, jaunissant à la lumière, montre λ_{max} à 234 m μ , $\log \epsilon = 4,12$ et à 307 m μ , $\log \epsilon = 4,70$. La dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 197,5°, présente λ_{max} à 397 m μ , $\log \epsilon = 4,50$. Ces données confirment que la double liaison de la cétone se trouve en α, β du groupe carbonyle¹⁾.

La méthyl-6-cyclolavandulylidène-acétone possède une odeur rappelant celle des ionones avec une nuance légèrement animale.



Spectre IR. du méthyl-6- β -cyclolavandulol (VII). On trouve une bande à 1675 cm $^{-1}$, f, ν -(CC), mais pas de bande vers 820 cm $^{-1}$. La fréquence de la fonction alcool est située à 1004 cm $^{-1}$, F, et à 3380 cm $^{-1}$, F.

Nous remercions la Maison Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scrs, Genève, de l'intérêt apporté à ce travail.

Partie expérimentale²⁾.

Tétraméthyl-1,1,3,6-cyclohexène-3 (IV). Après rectification sur Na, cet hydrocarbure³⁾ possède les constantes suivantes: $E_{11} 44^0$; $d_4^{20} = 0,8247$; $n_D^{20} = 1,4572$; RM_D calculée pour $C_{10}H_{18}$ [1 45,71; trouvée 45,72.

3,676 mg subst. ont donné 11,700 mg CO₂ et 4,330 mg H₂O
 $C_{10}H_{18}O$ Calculé C 86,87 H 13,13% Trouvé C 86,86 H 13,18%

Spectre IR.: bandes d'absorption à 815 et 1675 cm $^{-1}$ (α), ainsi qu'à 895 et 1645 cm $^{-1}$ (γ).

Tétraméthyl-1,1,3,6-acétyl-4-cyclohexène-3 (V). 17,25 g d'hydrocarbure IV sont traités avec 8,5 g de CH₃COCl en présence de SnCl₄ de la façon décrite dans le mémoire précédent. Obtenu: 7,40 g de composé IV récupéré et 9,75 g de cétone V brute, $E_{11} 81-$

¹⁾ V. Prelog & B. Vaterlaus, Helv. **32**, 2082 (1949).

²⁾ Les F. ne sont pas corrigés.

³⁾ Mis à disposition par M. H. Favre.

109°. Fraction d'analyse de V: E_{11} 104°; $d_4^{21} = 0,9156$; $n_D^{21} = 1,4736$; RM_D calculée pour $C_{12}H_{20}O$ 54,96; trouvée 55,30.

3,491 mg subst. ont donné 10,202 mg CO_2 et 3,479 mg $H_2O\%$

$C_{12}H_{20}O$ Calculé C 79,94 H 11,18% Trouvé C 79,75 H 11,15

Spectre UV.: λ_{\max} 248 $m\mu$, log $\epsilon = 3,20$.

Acide méthyl-6-cyclolavandulique (VI). L'oxydation de 4,80 g de méthylecétone V par NaOBr, effectuée selon le mode opératoire décrit antérieurement, donne 1,51 g d'acide VI, $E_{0,03}$ 98–100°. Huile visqueuse qui cristallise après quelques jours, F. 47–48°.

Méthyl-6-cyclolavandulol (VII). 2,64 g d'acide VI sont réduits par 1,25 g de $LiAlH_4$ dans l'éther. Obtenu 1,65 g d'alcool VII, $E_{0,03}$ 67–69°. Fraction de cœur: E_{11} 118°; $d_4^{21} = 0,9242$; $n_D^{21} = 1,4835$; RM_D calculée pour $C_{11}H_{20}O$ 51,85; trouvée 52,04.

3,479 mg subst. ont donné 10,010 mg CO_2 et 3,699 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O$ Calculé C 78,51 H 11,98% Trouvé C 78,52 H 11,89%

Spectre IR. voir fig.

Allophanate: F. 158,5° (4 fois dans CH_3OH).

3,596 mg subst. ont donné 8,099 mg CO_2 et 2,860 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_3N_2$ Calculé C 61,39 H 8,72% Trouvé C 61,47 H 8,90%

Méthyl-6-cyclolavandulylidène-acétone (III). On chauffe à reflux sous N_2 durant 60 h. 1,7 g d'alcool VII dans 25 cm^3 de benzène et 25 cm^3 d'acétone anhydres en présence de 2,22 g d'isopropylate d'aluminium. On évapore alors la moitié des solvants et l'on décompose le produit de réaction avec de l' H_2SO_4 dil. à 0°. Après dissolution complète on extrait par l'éther, lave avec H_2SO_4 , H_2O , Na_2CO_3 , H_2O . La rectification fournit après une fraction de tête, 0,84 g d'une huile jaunâtre, $E_{0,1}$ 82–100°. Après purification par le réactif P de *Girard & Sandulesco*, la cétone IV présente: $E_{0,05}$ 87°; $d_4^{19} = 0,9434$; $n_D^{19} = 1,5322$; RM_D calculée pour $C_{14}H_{22}O$ 63,73; trouvée 67,79; $EM_D = +4,06$.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: fines aiguilles, F. 197,5° (5 fois dans $C_2H_5OH - CHCl_3$); λ_{\max} à 397 $m\mu$, log $\epsilon = 4,50$.

3,642 mg subst. ont donné 8,299 mg CO_2 et 2,195 mg H_2O

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ Calculé C 62,16 H 6,78% Trouvé C 62,19 H 6,75%

Phénylsemicarbazone: aiguilles incolores, jaunissant rapidement à la lumière, F. 196–197°; λ_{\max} à 307 $m\mu$, log $\epsilon = 4,70$ et à 234 $m\mu$, log $\epsilon = 4,12$.

3,580 mg subst. ont donné 9,732 mg CO_2 et 2,729 mg H_2O

3,333 mg subst. ont donné 0,372 cm^3 N_2 (22°, 716 mm)

$C_{21}H_{29}ON_3$ Calculé C 74,30 H 8,61 N 12,38%

Trouvé ,, 74,18 ,, 8,53 ,, 12,17%

Les analyses ont été effectuées dans notre laboratoire de micro-analyse par M. W. Manser. Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. O. Häfliger et le spectre IR. par M. H. H. Günthard.

RÉSUMÉ.

La méthyl-6-cyclolavandulylidène-acétone est préparée à partir du tétraméthyl-1,1,3,6-cyclohexène-3 selon un procédé analogue à celui décrit pour la synthèse de la méthyl-5-cyclolavandulylidène-acétone. Comme cette dernière, la nouvelle cétone possède la forme β .

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