

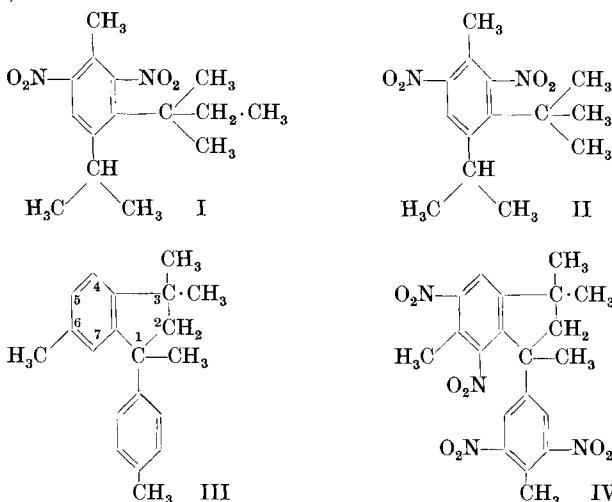
145. Sur des substances à odeur musquée dérivant d'indanes substitués

par A. V. Grampoloff.

(18 VI 55)

La condensation du p-cymène et de l'alcool amylique tertiaire en présence d'acide sulfurique concentré, devait conduire, selon *M. S. Carpenter & W. M. Easter*¹⁾, à un p-cymène alcoylé, puis par nitration de ce dernier à une substance à odeur musquée, l'homologue tertiaire amylé (I) du «Moskène».

Nous rappelons à ce sujet que le «Moskène»²⁾ préparé par *H. Barbier*³⁾, a été considéré jusqu'à présent comme un dinitro-t-butyl-p-cymène (II).



En reprenant l'étude de la réaction mentionnée en tête de l'exposé, nous avons constaté qu'au lieu d'obtenir le t-amyl-p-cymène, soit un hydrocarbure en C₁₅H₂₄, on peut isoler du produit de la condensation, après élimination du p-cymène récupéré, deux hydrocarbures, respectivement C₁₅H₂₂ et C₂₀H₂₄. Nous avons identifié ce dernier par ses propriétés (liquide épais, Eb. 147°/2 mm, d₄²⁰ = 0,9820, n_D²⁰ = 1,5580, cristallisant lentement en aiguilles blanches, F. 39,5° après recristallisation dans l'alcool) et par son dérivé nitré comme étant le tétraméthyl-

¹⁾ J. org. Chemistry 16, 618 (1951).

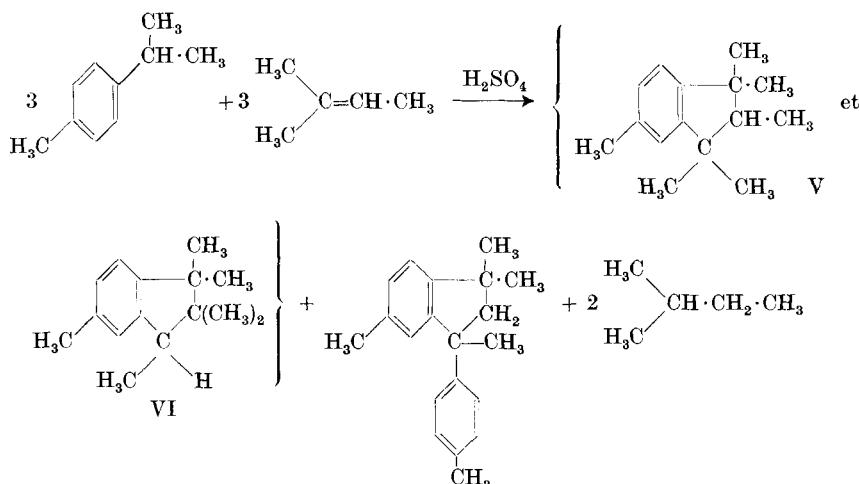
²⁾ Givaudan & Cie., Brev. allemand, 542.252, Frdl. 18, 559. La désignation de «Moskène» répond au nom d'une marque déposée par Givaudan-Delawanna Inc., à New-York.

³⁾ Helv. 15, 592 (1932).

1,3,3,6-p-tolyl-1-indane (III), déjà préparé par *V. N. Ipatieff, H. Pinnes & R. C. Olberg*¹⁾. La nitration de l'hydrocarbure $C_{20}H_{24}$, nous a effectivement fourni le tétraméthyl-1,3,3,6-dinitro-5,7-(méthyl-4-dinitro-3,5-phényle)-1-indane (IV) d'*Ipatieff* ($C_{20}H_{20}O_8N_4$, F. 249°).

Ipatieff et ses collaborateurs¹⁾ ont trouvé qu'en présence d'une oléfine ramifiée et d'un catalyseur, tel que l'acide sulfurique concentré ou l'acide fluorhydrique, le p-cymène agit comme donneur, l'oléfine comme récepteur d'hydrogène. Les produits de la réaction sont, d'une part, le tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane (III), résultant de la condensation de deux molécules de p-cymène, et d'autre part, l'hydrocarbure saturé correspondant à l'oléfine, ainsi qu'un p-cymène alcoyé; en présence d'acide fluorhydrique et du triméthyléthylène, il se forme à partir du p-cymène, en plus du dérivé indanique déjà cité, de l'isopentane, des décanes dus à une dimérisation du triméthyléthylène et un hydrocarbure (Eb. 94–96°/4 mm, $n_D^{20} = 1,5021$). Les auteurs ont admis que ce dernier devait être le p-cymène alcoyé, $C_{15}H_{24}$.

La présence du tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane dans les produits de condensation du p-cymène et de l'alcool amylique tertiaire nous oblige d'admettre que le p-cymène agit comme donneur d'hydrogène envers le triméthyléthylène provenant de la déshydratation de l'alcool amylique tertiaire par l'acide sulfurique concentré. Mais contrairement à l'opinion d'*Ipatieff* et coll., *il ne se forme pas un p-cymène alcoyé $C_{15}H_{24}$, mais un composé $C_{15}H_{22}$ qui est un indane alcoyé*. Il s'agit dans le cas particulier d'hexaméthyl-indanes (vraisemblablement V et VI) résultant d'une deuxième réaction de transfert d'hydrogène, selon l'équation suivante:



¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 2123 (1948).

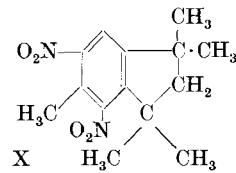
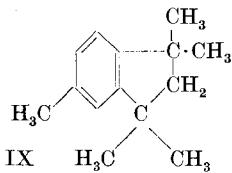
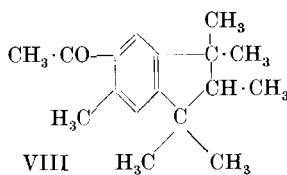
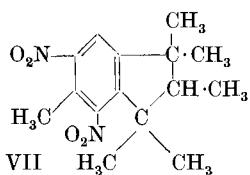
Ce mélange d'hexaméthylindanes $C_{15}H_{22}$ se présente sous forme d'un liquide dont les constantes physiques des fractions de distillation, varient comme suit: Eb. $79-98^{\circ}/2$ mm; $d_4^{20} = 0,9046-0,9084$; $n_D^{20} = 1,5075-1,5098$.

L'action de l'acide nitrique transforme cet hexaméthylindane en un dérivé dinitré cristallisé à odeur musquée, F. 116° , qui est «l'homologue t-amylé du Moskène» décrit par *M. S. Carpenter & W. M. Easter*, mais de formule $C_{15}H_{20}O_4N_2$ et non $C_{15}H_{22}O_4N_2$.

L'acétylation de l'hydrocarbure $C_{15}H_{22}$ a abouti à un mélange d'isomères dont nous avons pu isoler, par cristallisation dans l'alcool, un dérivé solide F. $61,5^{\circ}$, à odeur musquée. Le résultat de l'analyse de ce dernier est celui d'un hexaméthylindane acétylé.

La constitution indanique des divers produits cités ci-dessus est prouvée par la synthèse de l'hexaméthyl-1,1,2,3,3,6-indane (V) effectuée par *M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood¹⁾* en condensant le toluène et la diméthyl-3,4-chloro-4-pentanone-2. Ses dérivés dinitré et mono-acétylé, soit l'hexaméthyl-1,1,2,3,3,6-dinitro-5,7-indane (VII) et l'hexaméthyl-1,1,2,3,3,6-acétyl-5-indane (VIII), préparés à partir de l'hydrocarbure synthétique V, ont été reconnus par *M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood*, comme étant identiques aux composés F. 116° et F. $61,5^{\circ}$ obtenus par nous.

Ainsi le musc nitré appelé improprement «dérivé tert. amylé du Moskène» et l'hexaméthyl-acétyl-indane sont les représentants d'une nouvelle classe de produits odorants dérivant d'indanes substitués.



D'autre part, *M. S. Carpenter, W. M. Easter, T. F. Wood¹⁾*, en synthétisant le pentaméthyl-1,1,3,3,6-indane (IX) à partir du toluène et de l'oxyde de mésityle, ont pu prouver que celui-ci est identique à l'hydrocarbure de *H. Barbier²⁾*, résultant de la condensation du p-cymène et de l'alcool butylique tertiaire. *M. S. Carpenter, W. M. Easter & T. F. Wood* ont identifié le pentaméthyl-1,1,3,3,6-dinitro-5,7-indane (X) avec le «Moskène» de Barbier.

¹⁾ Travaux non encore publiés.

²⁾ L. c. et Helv. **19**, 1345 (1936).

En présence d'acide sulfurique concentré et d'alcool t-butylque, le p-cymène agit donc comme donneur d'hydrogène, de la même façon qu'au contact d'alcool amylique tertiaire. Dans ces conditions, il fallait s'attendre à trouver dans les produits de la réaction, le tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane (III).

En faisant réagir le p-cymène et l'alcool butylique tertiaire dans les conditions indiquées par *H. Barbier*, nous avons obtenu d'une part l'hydrocarbure $C_{14}H_{20}$, produit homogène, Eb. $78^{\circ}/2$ mm, $d_4^{20} = 0,8953$, $n_D^{20} = 1,5035$, qui est le pentaméthyl-1,1,3,3,6-indane (IX), et non le t-butyl-p-cymène en $C_{14}H_{22}$, et d'autre part, le tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane (III). La présence de ce dernier avait échappé à *H. Barbier*.

Nous avons préparé le dérivé dinitré («Moskène») et le dérivé monoacétylé de l'hydrocarbure $C_{14}H_{20}$ (substance cristalline, F. $63,5^{\circ}$, à très faible odeur musquée), dont les analyses confirment la formule $C_{14}H_{20}$ de l'hydrocarbure de base.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*. Les *F.* ne sont pas corrigés.

I. Condensation du p-cymène et de l'alcool amylique tertiaire. Hexaméthylindane.

La condensation du p-cymène et de l'alcool amylique tertiaire a été effectuée dans les conditions décrites par *M. S. Carpenter & W. M. Easter*¹⁾. A partir de 500 g de p-cymène et 120 g d'alcool amylique tertiaire, il a été obtenu 363 g de p-cymène récupéré et 138 g d'hydrocarbures bruts. L'isopentane qui a passé en tête de distillation, n'a pas été isolé. Après rectification des hydrocarbures bruts, il a été recueilli 87 g d'hexaméthylindane répartis en trois fractions :

1^o Eb. $79^{\circ}/2$ mm, $d_4^{20} = 0,9046$, $n_D^{20} = 1,5075$. RM_D calculée pour $C_{15}H_{22} |_3$ 65,67; trouvée 66,62. EM_D = + 0,95.

$C_{15}H_{22}$ (204,34) Calculé C 89,04 H 10,96% Trouvé C 89,22 H 10,76%

2^o Eb. $81^{\circ}/2$ mm, $d_4^{20} = 0,9067$, $n_D^{20} = 1,5090$. RM_D calculée pour $C_{15}H_{22} |_3$ 65,67; trouvée 66,64. EM_D = + 0,97.

$C_{15}H_{22}$ (204,34) Calculé C 89,04 H 10,96% Trouvé C 89,27 H 10,75%

3^o Eb. $98^{\circ}/2$ mm, $d_4^{20} = 0,9084$, $n_D^{20} = 1,5098$. RM_D calculée pour $C_{15}H_{22} |_3$ 65,67; trouvée 66,59. EM_D = + 0,92.

$C_{15}H_{22}$ (204,34) Calculé C 89,04 H 10,96% Trouvé C 89,25 H 10,77%

Tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane²⁾. Des fractions de queue de la distillation précédente, il a été retiré 51 g de tétraméthyl-p-tolylindane, liquide épais cristallisant très lentement à la température du laboratoire; Eb. $147^{\circ}/2$ mm, $d_4^{20} = 0,9820$, $n_D^{20} = 1,5580$. Après deux recristallisations dans l'alcool, aiguilles blanches, F. $39,5^{\circ}$.

$C_{20}H_{24}$ (264,39) Calculé C 90,85 H 9,15% Trouvé C 90,75 H 9,30%

Tétraméthyl-1,3,3,6-dinitro-5,7-(méthyl-4-dinitro-3,5-phényle)-1-indane³⁾. A 5 g de tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane en solution dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré,

¹⁾ J. org. Chemistry **16**, 618 (1951).

²⁾ V. N. Ipatieff, H. Pines & R. C. Olberg, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2123 (1948); Eb. $156^{\circ}/4$ mm, $n_D^{20} = 1,5580$, F. $37,5^{\circ}$. — J. Linsk, ibid. **72**, 4257 (1950); Eb. $146^{\circ}/1,2$ mm, $n_D^{20} = 1,5580$, F. $37,6-39,8^{\circ}$.

³⁾ V. N. Ipatieff etc. l. c.: F. 251--252°.

on a ajouté avec précaution, sous agitation et sans dépasser +5°, 20 cm³ d'acide nitrique concentré. Le mélange a encore été agité une demi-heure, puis versé sur de la glace. Le produit de réaction a été extrait au benzène, et la solution benzénique, lavée à la lessive de soude à 5% et à l'eau. Après distillation du solvant et recristallisation dans le benzène, le dérivé nitré a été obtenu sous forme de paillettes jaune-clair, F. 249°.

$C_{20}H_{20}O_8N_4$	Calculé C 54,05 H 4,54 N 12,61 %
(444,39)	Trouvé , , 54,20 , , 4,58 , , 12,59 %

Hexaméthyl-dinitroindane. En nitrant l'hexaméthylindane dans les mêmes conditions que *M. S. Carpenter & W. M. Easter*¹⁾, il a été préparé un produit dinitré, F. 116°, cristallisé en paillettes jaune-pâle à odeur musquée.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Calculé C 61,63 H 6,90 N 9,58 %
(292,33)	Trouvé , , 61,55 , , 6,84 , , 9,53 %

Hexaméthyl-acétylindane. On a dissout 84 g de chlorure d'aluminium anhydre dans 240 g de nitrobenzène, en agitant et en ne dépassant pas 20°. Après une demi-heure d'agitation supplémentaire, le mélange de 120 g d'hexaméthylindane et 51 g de chlorure d'acétyle a été introduit progressivement, la température étant maintenue entre 10 et 15°. Une fois le dégagement de gaz chlorhydrique terminé, l'agitation a été poursuivie pendant une demi-heure. Le produit a été versé sur de la glace, additionné d'acide chlorhydrique, puis extrait au benzène. Après les lavages habituels, le benzène et le nitrobenzène ont été enlevés par distillation. La rectification du produit brut dans un ballon *Claisen-Vigreux* a livré 135 g de liquide épais, en partie cristallisé, Eb. 102–113°/0,2 mm, $n_D^{20} = 1,5298 - 1,5327$. Après essorage et plusieurs recristallisations dans l'alcool, l'hexaméthyl-1,1,2,3,3,6-acétyl-5-indane a été isolé sous forme d'aiguilles blanches, F. 61,5°, à odeur musquée.

$C_{17}H_{24}O$ (244,36)	Calculé C 83,55 H 9,90% Trouvé C 83,61 H 9,88%
--------------------------	--

Phényl-4-semicarbazone de l'hexaméthyl-1,1,2,3,3,6-acétyl-5-indane. Après recristallisation dans l'alcool, F. 193,5° (ramollissement à 174°).

$C_{24}H_{31}ON_3$	Calculé C 76,35 H 8,28 N 11,13 %
(377,51)	Trouvé , , 76,36 , , 8,08 , , 11,25 %

II. Condensation du p-cymène et de l'alcool butylique tertiaire. *Pentaméthyl-1,1,3,3,6-indane.* Le p-cymène a été condensé avec l'alcool butylique tertiaire selon *H. Barbier*²⁾. A partir de 800 g de p-cymène et de 160 g d'alcool butylique tertiaire, il a été obtenu, après rectification³⁾, un pentaméthyl-indane homogène, Eb. 78°/2 mm, $d_4^{20} = 0,8953$, $n_D^{20} = 1,5032$. RM_D calculée pour $C_{14}H_{20}$ 61,05; trouvée 62,19. EM_D = +1,14.

$C_{14}H_{20}$ (188,30)	Calculé C 89,29 H 10,71% Trouvé C 89,16 H 10,75%
-------------------------	--

Tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane. Des fractions de queues de la distillation précédente, il a été retiré 46 g de produit identique au tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane résultant de la condensation du p-cymène et de l'alcool amylique tertiaire (mêmes constantes physiques, F. du produit pur et F. du mélange).

Pentaméthyl-1,1,3,3,6-dinitro-5,7-indane. La nitration du pentaméthyl-1,1,3,3,6-indane d'après *H. Barbier*²⁾ a conduit au dérivé dinitré («Moskène»), F. 133°.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$	Calculé C 60,42 H 6,52 N 10,07 %
(278,30)	Trouvé , , 60,49 , , 6,64 , , 10,15 %

Pentaméthyl-1,1,3,3,6-acétyl-5-indane. En procédant comme pour l'hexaméthylindane, il a été obtenu, à partir de 200 g de pentaméthylindane, 209 g de produit homogène, cristallisé, à très faible odeur musquée, Eb. 120°/2 mm, F. 63,5° (alcool).

$C_{16}H_{22}O$ (230,34)	Calculé C 83,43 H 9,63% Trouvé C 83,36 H 9,72%
--------------------------	--

¹⁾ L. c.

²⁾ *Helv.* 15, 592 (1932).

³⁾ On a remarqué le départ d'isobutane au début de la distillation.

La phényl-4-semicarbazone du pentaméthyl-1,1,3,3,6-acétyl-5-indane cristallise dans l'alcool en aiguilles F. 170°, ou en paillettes F. 182°.

$C_{23}H_{29}ON_3$ (363,49)	Calculé C 75,99	H 8,04	N 11,56%
aiguilles	Trouvé „	76,00	„ 7,91 „ 11,58%
paillettes	„ „	75,87	„ 7,86 „ 11,68%

RÉSUMÉ.

Dans la condensation du p-cymène et des alcools amylique ou butylique tertiaires sous l'action d'acide sulfurique concentré, il est obtenu par une réaction de transfert d'hydrogène, non pas un p-cymène alcoylé correspondant, mais des indanes alcoylés parmi lesquels un tétraméthyl-1,3,3,6-p-tolyl-1-indane.

Les dérivés resp. dinitrés et monoacétylés des hexa- et des pentaméthyl-indanes sont des substances à odeur musquée. Ce sont les représentants d'une nouvelle classe de composés odorants.

Le musc nitré appelé improprement «dérivé tert. amylé du Moskène» est en réalité un hexaméthyl-dinitro-indane.

Laboratoires de *L. Givaudan & Cie, S. A.*,
Service de développement,
Vernier – Genève.

146. Zur Kenntnis der Triterpene.

184. Mitteilung¹⁾.

Zur Konstitution und Konfiguration von Friedelin und Cerin; ein Beitrag zur Biogenese pentacyclischer Triterpene

von H. Dutler, O. Jeger und L. Ruzicka.

(20. VI. 55.)

Bei der Ableitung einer Teilformel für das gesättigte pentacyclische Keton Friedelin, $C_{30}H_{50}O^2$ ²⁾), waren folgende, zum Teil seit mehreren Jahren bekannte Beobachtungen zu berücksichtigen:

1. Die Ketogruppe liegt in einem endständigen sechsgliedrigen Ring (Ring A) und dürfte in einer Gruppierung $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}$ enthalten sein. Sie zeigt im IR. eine Bande bei 1696 cm^{-1} (Nujol) bzw. 1695 cm^{-1} (Schwefelkohlenstoff).

2. Die molaren Drehungsverschiebungen, die mit dem Übergang von Friedelin in A-nor-Friedelanon³⁾ einerseits (-226°), und von

¹⁾ 183. Mitt., Helv. **38**, 222 (1955).

²⁾ Vgl. N. L. Drake & Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **57**, 1570, 1854 (1935); **58**, 1681, 1684 (1936); **61**, 3074 (1939); **62**, 3018 (1940).

³⁾ L. Ruzicka, O. Jeger & P. Ringnes, Helv. **27**, 972 (1944); G. W. Perold, K. Meyerhans, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **32**, 1246 (1949).