

29. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXV¹⁾

Synthèse du *cis*-anéthole à partir du *trans*-anéthole

par Yves-René Naves

(28 XI 59)

Le *cis*-anéthole a été séparé de son stéréo-isomère, à partir de leur mélange résultant de l'isomérisation de l'estragole, par distillation analytique²⁾. Il nous a paru intéressant de le préparer par hydrogénéation stéréospécifique du déhydro-anéthole (p-anisyl-1-propyne).

Le déhydro-anéthole a été obtenu selon HOBDAY & SHORT³⁾ à partir de p-anisyl-1-dichloro-1,2-propane préparé suivant DARZENS⁴⁾. Le produit résultant de l'addition de chlore au *trans*-anéthole a été converti au moyen de pyridine en chloro-4₂-anéthole qui, traité par l'hydroxyde de potassium dans le méthanol, a donné le déhydroanéthole.

Ce dernier, hydrogéné au contact de palladium sur charbon en présence de quinoléine jusqu'à fixation de 1,1 éq. mol. H₂, a donné, à côté d'un peu de dihydro-anéthole, le *cis*-anéthole avec environ 5 à 6% de *trans*-anéthole, pourcentage évalué d'après l'absorption IR. de 964 cm⁻¹ de ce stéréo-isomère²⁾ et aussi d'après la chromatographie de partition vapeurs-liquide. Une nouvelle distillation a livré le *cis*-anéthole pur, identique par tous ses caractères à la préparation décrite antérieurement²⁾.

Rappelons que l'intérêt de la connaissance du *cis*-anéthole ressort du fait qu'il est beaucoup plus毒ique que son stéréo-isomère⁵⁾. Il n'existe qu'en petite proportion dans les huiles essentielles authentiques d'anis, de badiane et de fenouil, s'il n'y fait pratiquement défaut⁶⁾. Par contre, sa présence dans les préparations d'anétholes réalisées par isomérisation d'estragole (anéthole «synthétique»; essences d'anis «artificielles») ne saurait, du point de vue toxicologique, être ignorée.

Le déhydro-anéthole, très sommairement décrit par LADENBURG⁷⁾ et par HOBSAY & SHORT³⁾, a été étudié: L'exaltation de la réfraction moléculaire sur la valeur calculée (+ 1,60) est en rapport avec la conjugaison. L'absorption dans l'ultraviolet est comparée à celle du *cis*-anéthole:

λ_{max} en m μ (ϵ)	dans l'éthanol 96%	dans l'isoctane
<i>cis</i> -anéthole	253,5 (18500)	253 (17100)
déhydro-anéthole	249-252 (20800) 257,5 (20000)	248,5 (20500) 257,5 (20000)

1) CLXIII^e communication: Helv. 42, 2744 (1959); CLXIV^e communication; Bull. Soc. chim. France 1960 (sous presse).

2) Y.-R. NAVES, P. ARDIZIO & C. FAVRE, Bull. Soc. chim. France 1958, 566.

3) G. I. HOBDAY & W. F. SHORT, J. chem. Soc. 1943, 609.

4) G. DARZENS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 564 (1897).

5) F. CAUJOLLE & D. MEYNIER, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 1465 (1958).

6) a) Y.-R. NAVES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 246, 1734 (1958); b) Y.-R. NAVES, Parf. Cosm. Savons 1 (6), 219 (1958); c) Y.-R. NAVES & J. TUCAKOV, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 843 (1959).

7) A. LADENBURG, Liebigs Ann. Chem. vol. suppl. 8, 92 (1872).

La bande B est nettement distinguée dans les spectres du déhydro-anéthole, à 296 $\text{m}\mu$ et avec $\epsilon = 1400$ dans l'alcool comme dans l'isoctane; elle est particulièrement marquée avec ce dernier solvant.

Le spectre d'absorption infrarouge renferme une bande de 2053 cm^{-1} qui semble due à la vibration de valence du groupe $-\text{C}\equiv\text{C}-$. On situe habituellement cette vibration dans les substances du type $\text{RC}\equiv\text{CR}_1$ entre 2260 et 2190 cm^{-1} ⁸⁾. La fréquence est vraisemblablement abaissée par la conjugaison avec le reste anisyle. Les absorptions de 1592, 1501 et 1031 cm^{-1} sont liées au noyau aromatique; celle de 832 cm^{-1} à une vibration en phase, de déformation, dans le noyau para-substitué. Celles de 2838, 1238 et 1104 cm^{-1} ont leur origine dans la présence du groupe méthoxyde. L'absorption de 1895 cm^{-1} appartient bien au produit étudié, qui est parfaitement sec. On pourrait supposer la contamination du déhydro-anéthole par l'allène isomère; la valeur attribuable à la vibration antisymétrique du groupe allénique est d'après WOTIZ & MANCUSO⁹⁾ de l'ordre de 1930–1950 cm^{-1} . Dans ce cas on devrait admettre que l'allène serait hydrogéné lui aussi en *cis*-anéthole.

Partie expérimentale. – Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHEE HOHL, les mesures spectrales, par Mlle YVETTE SCHMIDELY, et les chromatographies, par M. ALDO ODERMATT.

Les spectres UV. ont été déterminés sur spectromètre UNICAM SP 500, les spectres IR., sur appareil Infracord PERKIN-ELMER pour les intensités de bandes et sur appareil 12c PERKIN-ELMER, soit avec optique de LiF, soit avec optique de NaCl, pour les mesures de fréquences. Les chromatographies de partition vapeurs-liquides ont été faites dans les conditions déjà relatées²⁾.

p-Anisyl-1-dichloro-1,2-propane. On a introduit sous agitation, entre -5° et 0° , dans la solution de 112 g de *trans*-anéthole dans 300 ml de tétrachlorure de carbone sec, 86 g de chlore. Après la fin de l'addition, on a cessé de refroidir tout en continuant l'agitation jusqu'à ce que la température atteigne $+5^\circ$, ce qui a demandé 15 min environ. On a distillé ensuite le tétrachlorure de carbone et fractionné le produit brut par distillation. Il a été obtenu ainsi 175 g de *p*-anisyl-1-dichloro-1,2-propane: Eb. 136–138°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,2447$; $n_D^{20} = 1,5544$; $\text{RM}_D = 56,45$ (calculée = 56,11).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$ (219,11) Calc. Cl 32,36 OCH₃ 14,16% Tr. Cl 32,10 OCH₃ 14,32%

Chloro-4₂-anéthole. On a chauffé 150 g du produit ainsi préparé, avec 125 g (2,3 mol.) de pyridine durant 3 h au bain-marie. Le produit a été repris dans l'éther, lavé à l'eau salée; la solution éthérée a été séchée, l'éther, évaporé, et le résidu, chauffé comme précédemment avec 100 g de pyridine. On a repris à nouveau à l'éther, lavé avec de l'acide chlorhydrique au tiers, puis à l'eau et enfin à neutralité par une solution de carbonate de sodium. Le produit a été ensuite fractionné par distillation, donnant 82 g de chloro-4₂-anéthole (64,6%): Eb. 97–98°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,119$; $n_D^{20} = 1,5620$; $\text{RM}_D = 52,90$ (calculée = 50,79, d'où $\text{EM}_D = +2,11$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$ (182,645) Calc. Cl 19,41% OCH₃ 16,99% Tr. Cl 19,28 OCH₃ 16,74%

Déhydro-anéthole. 80 g du produit ainsi obtenu, 70 g d'hydroxyde de potassium et 125 ml de méthanol ont été chauffés 8 h au reflux avec agitation fréquente. Après refroidissement, addition de 500 ml d'eau et neutralisation par injection de gaz carbonique, les produits neutres ont été extraits au pentane. Le produit brut a été fractionné par distillation; il a été obtenu 42 g (64%) de déhydro-anéthole: Eb. 78–80°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,0442$; $n_C^{20} = 1,56473$; $n_D^{20} = 1,57180$; $n_F^{20} = 1,58893$; $n_F - n_C = 0,02420$; $\text{RM}_D = 46,02$ (calculée) = 44,42, d'où $\text{EM}_D = +1,60$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ (146,18) Calc. C 82,16 H 6,90 OCH₃ 21,22% Tr. C 82,24 H 7,08 OCH₃ 21,06%

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\text{max}} = 249$ –252 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20800$) et 257,5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20000$); (isoctane): $\lambda_{\text{max}} = 248,5$ $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20500$) et 257,5 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 20000$).

⁸⁾ a) H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. 1948, 328; b) J. H. WOTIZ & F. A. MULLER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3441 (1949); c) N. B. COLTHUP, J. opt. Soc. Amer. 40, 397 (1950).

⁹⁾ J. H. WOTIZ & D. E. MANCUSO, J. org. Chemistry 22, 207 (1957).

Spectre IR. (optique de LiF): 3039 (f); 3001 (f); 2956–2935–2915 (bande crénélée, F); 2838 (F); 2536 (mf); 2053 (m); 1895 (mf); (optique de NaCl): 1592 (F); 1558 (mF); 1501 (FF); 1453–1433 (bande crénélée, F); 1370 (mf); 1337 (f); 1285 (F); 1238 (FF); 1168 (F); 1104 (mF); 1031 (FF); 970 (m); 936 (f); 832 (FF); 810 (f); 797 (mF); 767 (f); 716 (f).

cis-anéthole. 31 g de déhydro-anéthole, 50 ml d'alcool 96% et 0,2 g de palladium à 5% sur charbon avec 0,05 g de quinoléine ont été secoués dans l'hydrogène à 20° à la pression atmosphérique (726 mm) jusqu'à fixation de 1,1 éq. mol. H₂ (5850 ml), ce qui a demandé 40 min. Le produit a été fractionné par distillation, donnant: a) 2,7 g; Eb. 61–62°/2,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9438$; $n_D^{20} = 1,5198$; dont le spectre IR. est sensiblement identique à celui du dihydro-anéthole (-estragole)²⁾; et après 2,2 g de fractions intermédiaires: b) 24,5 g; Eb. 63–65°/2,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9889$; $n_D^{20} = 1,5550$; dont le spectre IR. est la superposition de ceux du *cis*-anéthole et du *trans*-anéthole. La teneur en ce dernier, d'après l'absorption de 964 cm⁻¹, était de 5 à 6%. La chromatographie de partition vapeurs-liquide a indiqué 1,5% de dihydro-anéthole, 93% de *cis*-anéthole et 5,5% de *trans*-anéthole.

Le produit redistillé à travers une colonne à bande tournante (ABEGG-BÜCHI) a donné 18 g de *cis*-anéthole sensiblement pur (99% par CPVL), dont le spectre IR. est identique à celui précédemment publié²⁾.

SUMMARY

The sterospecific hydrogenation of dehydro-anethole (p-anisyl-prop-1-yne) gives *cis*-anethole having the characteristics previously described by the author and his collaborators.

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE S.A., Vernier-Genève

30. Die Messung der Oberflächenspannung bei verschiedener Oberflächenbildungsgeschwindigkeit

von K. BERNEIS¹⁾ und R. SIGNER

(28. XI. 59)

In einer früheren Publikation²⁾ wurde ein Viskosimeter für kleine Strömungsgradienten beschrieben, bei dem die Geschwindigkeit einer kurzen Flüssigkeitssäule in einer Kapillaren gemessen wird, die zur Horizontalebene einen kleinen Winkel α von Null bis zu einigen Graden bildet. Die Bewegung der Flüssigkeitssäule ist durch die Schwerkraft und durch eventuell vorhandene Oberflächenspannungsdifferenzen an den beiden Säulenenden bedingt. In der erwähnten Publikation wurde gezeigt, wie der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Fliessgeschwindigkeit bei der Viskositätsberechnung eliminiert werden kann.

Wie man mit diesem Gerät auch den zeitlichen Gang der Oberflächenspannung ermitteln kann, wurde in einer weiteren Publikation³⁾ beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, wie aus den Geschwindigkeiten verschieden langer Flüssigkeitssäulen unter Variation des Winkels α auch der Gang der Oberflächenspannung mit der Oberflächenbildungsgeschwindigkeit bestimbar ist.

¹⁾ Jetzige Adresse: SCHWEIZ. TEERINDUSTRIE AG., Pratteln.

²⁾ R. SIGNER & K. BERNEIS: Makromol. Chem. 8, 268 (1952).

³⁾ R. SIGNER & K. BERNEIS: Z. Naturforsch. 12b, 261 (1957).