

88. Sur la structure de l'umbellulone

par Y. R. Naves.

(27 IV 45)

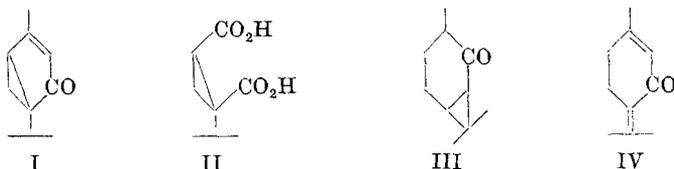
*Semmler*¹⁾ a attribué à l'umbellulone, cétone $C_{10}H_{14}O$ isolée de l'essence de feuille de laurier de Californie, la structure I et la présence du cycle propanique a été appuyée par la synthèse de l'acide umbellularique II qu'a effectuée *Rydon*²⁾.

*Klotz*³⁾ a établi l'an dernier que le spectre d'absorption de la carone III dans l'ultra-violet est semblable à celui des cétones α, β -éthénoïdiques (bande K, λ max. inférieure à 2200; ϵ supérieure à 2680; bande R, λ max. = 2880; ϵ = 34).

On pouvait dès lors s'attendre à retrouver dans le spectre de l'umbellulone les caractéristiques de celui des cétones α, α' -diéthénoïdiques telles que la santonine⁴⁾, la pipériténone⁵⁾. *Papazian* et moi-même avons montré que la bande K de la pipériténone IV est dédoublée et nous l'avons attribué à la dissymétrie des chaînons éthénoïdiques. D'une manière analogue la bande K de la santonine est fortement étalée.

On constate effectivement dans l'absorption de l'umbellulone que viennent de décrire *Gillam* et *West*⁶⁾ un semblable dédoublement de la bande de haute fréquence (λ max. = 2200 et 2650; ϵ = 5000 et 2900). Son étalement peut masquer la bande R (à moins que celle-ci ne réside dans la zone de longueur d'onde supérieure à 3000, non décrite). La bande K de faible intensité peut être attribuée à l'élément cyclopropanique dont l'effet d'„hyperconjugaison“ est relativement amorti ainsi qu'on le constate par les valeurs de la réfraction moléculaire de la carone⁷⁾ et de l'umbellulone elle-même⁸⁾. En outre on a noté que le passage d'une forme éthénoïdique à une forme cyclique correspond à une diminution de l'intensité d'absorption⁹⁾.

Ce rapprochement entre les caractères de l'umbellulone et ceux de cétones qui, telle la pipériténone, possèdent un véritable „crossed-conjugated system“ dissymétrique a échappé vraisemblablement à l'attention de *Gillam* et *West*. Il confère une haute vraisemblance à la formule de l'umbellulone proposée par *Semmler*.



Laboratoires Scientifiques de
L. Givaudan & Cie., S. A., Vernier-Genève.

¹⁾ B. **40**, 5017 (1907).

²⁾ Soc. **1936**, 829.

³⁾ Am. Soc. **66**, 88 (1944).

⁴⁾ *Ruzicka* et coll., Helv. **21**, 1737 (1938).

⁵⁾ *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1023 (1942).

⁶⁾ Soc. **1945**, 95.

⁷⁾ *Semmler, Feldstein*, B. **47**, 389 (1914).

⁸⁾ *Wienhaus, Todenhöfer*, Ber. *Schimmel*, Jub.-Ausg. **1929**, 283.

⁹⁾ *Burawoy*, Soc. **1941**, 20; *Koch*, Chem. Ind. **61**, 273 (1942).