

Die Verbindung zeigt eine schwarz-grüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion und ein charakteristisches Absorptionsspektrum im U.V. (vgl. Fig. 1), welches in Feinsprit aufgenommen wurde.

Das p-Nitranil bildete aus Chloroform-Essigester ockerfarbene Nadelchen vom Smp. 204°.

3,894 mg Subst. gaben 9,767 mg CO₂ und 2,127 mg H₂O

C₁₇H₁₈O₃N₂ Ber. C 68,44 H 6,08%

Gef. „ 68,45 „ 6,11%

Aus 180 mg α-Oxymethylen-cyclopentyliden-cyclopentanon, 100 mg Phenylhydrazin und 1 cm³ Eisessig, welchem einige Tropfen Wasser zugegeben worden waren, fielen nach 12-stündigem Stehen 250 mg des rohen Pyrazol-Derivates aus. Nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Methanol lag der Smp. bei 98°. Zur Analyse wurden die farblosen Nadeln im Hochvakuum sublimiert.

3,846 mg Subst. gaben 11,475 mg CO₂ und 2,465 mg H₂O

C₁₇H₁₈N₂ Ber. C 81,56 H 7,25%

Gef. „ 81,42 „ 7,17%

Das Nebenprodukt, welches bei der Herstellung von α-Oxymethylen-cyclopentanon erhalten wird, und seine Derivate gaben mit den oben beschriebenen Verbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

113. Études sur les matières végétales volatiles. XLVIII¹⁾.

Sur les époxydes des ionones

par Y.-R. Naves, O. Schwarzkopf et A. D. Lewis.

(26 III 47)

Nous nous sommes intéressés, il y a quelque temps²⁾, à la préparation d'époxydes d'ionones dans l'intention de les employer au cours de synthèses ultérieures.

La publication des travaux de *Karrer* et *Stürzinger*³⁾ nous incite à faire connaître nos observations qui complètent celles relatées par ces auteurs.

Nos méthodes de préparation sont essentiellement les mêmes que celles mises en œuvre par *Karrer* et *Stürzinger*; toutefois, l'emploi de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique nous a fourni de meilleurs rendements que celui de l'acide monophtalique en solution étherée.

¹⁾ XLVIIe communication: *Helv.* **30**, 796 (1947).

²⁾ Ces travaux ont été faits, indépendamment, à Genève en novembre 1945 par Y.-R. Naves, et à New-York en mai 1946 par O. Schwarzkopf et A. D. Lewis.

³⁾ *Helv.* **29**, 1829 (1946).

L'examen des spectres d'absorption des époxydes dans l'ultra-violet et le calcul des réfractions moléculaires établissent que les produits étudiés sont des cétones α -éthénoïdiques, en accord avec les observations des auteurs précités.

Partie expérimentale.

Les microanalyses marquées d'un astérisque ont été effectuées par Mme *Francine Schwarzkopf*; les autres l'ont été par Mlle *Dorothee Hohl*. Les spectres d'absorption ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre de *Beckman* par Mme *Schwarzkopf*.

Epoxy-2,3- β -ionone. — La solution chloroformique d'acide perbenzoïque a été préparée selon *Organic Syntheses*¹⁾. 100 cm³ de la solution renfermaient 0,0384 mol. du réactif. 13,4 gr. de β -ionone²⁾ ont été ajoutés en l'espace de 10 minutes à 208 cm³ de solution d'acide perbenzoïque refroidie à 0° (0,072 mol.; 103% de la théorie). Après 72 heures de contact à 4°, l'acide perbenzoïque avait complètement disparu. Le produit résultant a été lavé par 70 cm³ de solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium, puis par 10 cm³ de la même solution, et ensuite à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de calcium, élimination du chloroforme par distillation, l'époxyde a été rectifié. Il a été obtenu 12,6 gr. de produit pur (86% de la théorie)³⁾, se solidifiant rapidement:

p. de f. = 46—48°; p. d'éb. = 97—100°/0,8—0,9 mm.; 83—84°/0,4 mm.; $n_D^{25} = 1,4870$.

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,290)	Calculé C 74,94	H 9,69%
	Trouvé* ,, 75,1	,, 9,5 %

Le spectre d'absorption montre un maximum à :

234 m μ en solution alcoolique, avec E max. = 11300

230 m μ en solution hexanique, avec E max. = 13550.

Epoxy-3,4- α -ionone. — L'opération a été conduite de la même manière et sur les mêmes quantités que ci-dessus. Il a été obtenu 14,1 gr. (96,5% de la théorie) d'époxyde, liquide devenant vitreux à basse température, jaune pâle, d'odeur faible et tenace, irisée et boisée.

p. d'éb. = 113—114°/2,7 mm.; 107,5°/0,8 mm.; $d_4^{20} = 0,9954$; $n_C^{20} = 1,48669$; $n_D^{20} = 1,49032$ ($n_D^{25} = 1,4882$); $n_F^{20} = 1,49911$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 124,2$; $\delta = 124,7$; $RM_D = 60,50$ (Calculé = 59,02, d'où $E\Sigma_D = 0,71$).

$C_{13}H_{20}O_2$ (208,290)	Calculé C 74,94	H 9,69%
	Trouvé ,, 74,80	,, 9,44%
	,, * ,, 74,34	,, 9,83%

En employant l'acide perphthalique comme ci-dessous, le rendement était de 66% de la théorie.

Le spectre d'absorption montre un maximum à :

224 m μ en solution alcoolique, avec E max. = 13650

220 m μ en solution hexanique, avec E max. = 15200.

Epoxy-3,4-méthyl- α -ionone. — La solution d'acide monophrthalique a été préparée selon *Böhme*⁴⁾. 50 gr. de cétone⁵⁾ ont été ajoutés à 0° à 275 cm³ d'une solution

¹⁾ Collective Vol. 1, 422, New-York, 1932.

²⁾ La β -ionone a été purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone E max. = 10400 à 295 m μ .

³⁾ *Karrer* et *Stürzinger* indiquent un rendement de 60—70% de la théorie par l'emploi d'une solution étherée d'acide monophrthalique.

⁴⁾ *Organic Syntheses*, 20, 70, New-York, 1940.

⁵⁾ La méthyl- α -ionone a été purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone p. de f. = 203,5—204° (cf. *Naves, Bachmann*, *Helv.* 26, 2159 (1943)).

éthérée renfermant 0,27 mol. du réactif. Le mélange a été abandonné durant 24 h. à la glacière et réchauffé ensuite 4 h. à la température du laboratoire. L'acide monophtalique avait alors complètement disparu. Après lavages comme ci-dessus et rectification, il a été obtenu 32,4 gr. (60% de la théorie) d'époxyde pur, liquide jaune pâle, d'odeur plus boisée et plus tenace que celle de l'époxy-3,4- α -ionone.

p. d'éb. = 121—122°/2,2 mm.; 113—115°/0,9 mm.; $d_4^{20} = 0,9929$; $n_D^{20} = 1,49139$; $n_D^{20} = 1,49504$; $n_F^{20} = 1,50390$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 125,1$; $\delta = 126$; $RM_D = 65,26$ (Calculée = 63,64, d'où $E \Sigma_D = 0,715$).

$C_{14}H_{22}O_2$ (222,316) Calculé C 75,62 H 9,98%
 Trouvé ,, 75,54 ,, 9,84%

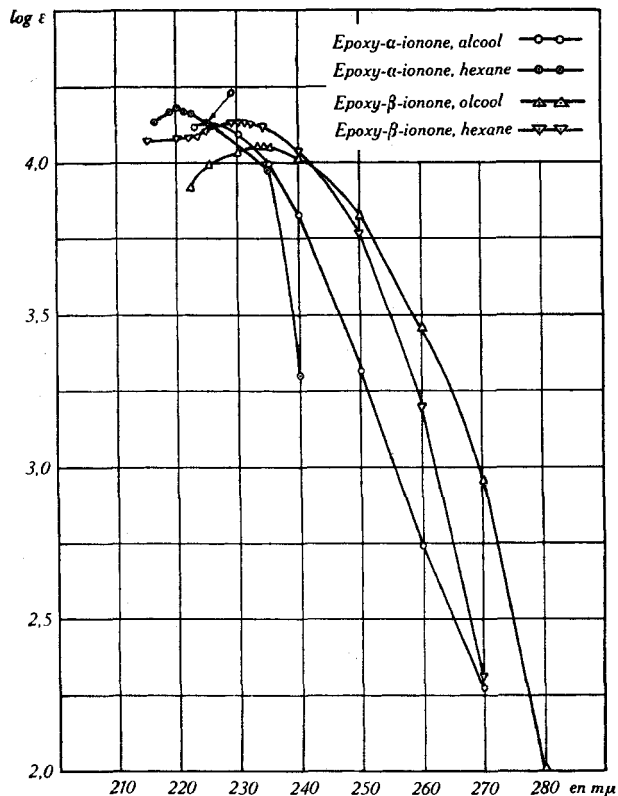


Fig. 1.

RÉSUMÉ

L'époxy-2,3- β -ionone et les époxy-3,4- α -ionone et méthyl- α -ionone ont été préparées et décrites.

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie., S. A., Vernier-Genève.
G. I. D. Research Institute, Inc., 114 East 32nd Street,
 New-York 16, N. Y.