

reinen β -Irons weist einen ähnlichen Verlauf auf wie jenes des β -Jonons. Beide zeigen ein Maximum bei $300\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon$ ungefähr 4^1).

Das von uns früher²⁾ bereitete synthetische Ketongemisch musste, da sowohl bei der Bereitung des Methyl-cyclocitrals nach *Merling*, sowie bei dessen Kondensation mit Aceton starke Alkalien verwendet worden waren, viel β -Iron enthalten. Ferner konnten in dem Gemisch Raumisomere vorhanden sein, die sich vom natürlichem Iron konfigurativ unterscheiden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch strukturisomere Verbindungen mit einem anderen Kohlenstoffgerüst beigelegt waren. Diese Möglichkeiten erlauben den vom natürlichen Iron abweichenden Geruch des früheren synthetischen Produkts zu erklären.

In der nächsten Abhandlung wird eine Synthese beschrieben, die die Herstellung eines an *d,l*- α -Iron besonders reichen Präparates erlaubt, und welches auch im Gegensatz zum früher synthetisch hergestellten Produkt tatsächlich den typischen Iron-Geruch zeigt.

Der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Succrs.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

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

224. Produits à odeur de violette.

(16ème communication³)).

Synthèse de la *d,l*- α -irone

par H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel et Ch. Tavel.

(28 VI 46)⁴)

Nous avons prouvé dans notre dernier mémoire que le mélange d'irones naturel contient une cétone de la formule I. Ce corps a été désigné par γ -irone. De plus, nous avons pu démontrer que la cétone régénérée de la phénylsemicarbazone de p. de f. 178—179° représente cette substance à l'état pur. A côté de ce composé I, l'irone naturelle renferme une cétone isomère de la formule II appelée α -irone. Cette dernière substance s'obtient artificiellement à partir de la cétone I sous l'influence des acides faibles tels que l'acide oxalique. Le mélange

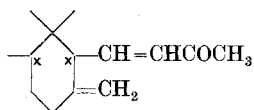
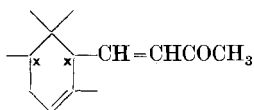
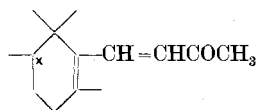
¹) Inzwischen hat auch *Köster* [B. 77, 559 (1944)] bestätigt, dass sich natürliches Iron durch Alkalien oder starke Säuren in die β -Form überführen lässt.

²) Helv. 23, 959 (1940).

³) 15ème communication, Helv. 30, 1807 (1947).

⁴) Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, M. le prof. L. Ruzicka, le 3 sept. 1947.

des cétone I et II peut en outre contenir un troisième isomère III baptisé β -irone dont la quantité varie suivant le mode de préparation. Ce composé s'obtient à partir des isomères I et II par traitement aux acides forts ou aux alcalis. On peut même le préparer à l'état pur à partir d'un mélange contenant déjà une certaine quantité de cet isomère en utilisant un dérivé approprié.

I (γ -irone)II (α -irone)III (β -irone)

Les formes α et γ possèdent l'odeur bien connue de l'irone, remarquable par sa fraîcheur. Il est intéressant de constater que les propriétés olfactives de l'isomère α sont même supérieures à celles de la forme γ . La β -irone, par contre, exhale un parfum se rapprochant plutôt de celui des ionones.

Dans notre dernier mémoire, nous avons exposé les raisons pour lesquelles le mélange des 1,1,3,6-tétraméthyl-2-(butène-2¹-ylone-2³)-cyclohexènes, que nous avons préparé par synthèse il y a une dizaine d'années déjà¹), devait se composer, en grande partie, de β -irone. On comprend maintenant pourquoi l'odeur de cette cétone ne ressemblait pas à celle de l'irone naturelle.

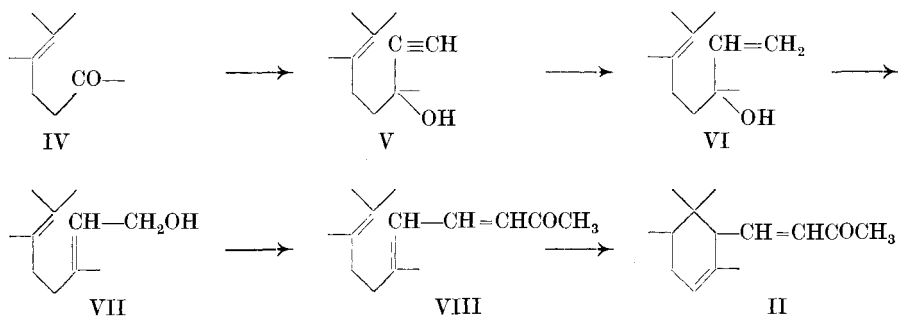
Nous venons de réussir la synthèse d'un autre mélange des cétones constitué surtout par des isomères du type de l' α -irone et qui, cette fois, possède l'odeur agréable de l'irone naturelle.

La 2,3-diméthyl-heptène-(2)-one-(6) (IV), cétone déjà décrite lors de la synthèse publiée par nous en 1940, est condensée avec de l'acétylène, en présence de butylate tertiaire de potassium. De cette opération résulte le 2,3,6-triméthyl-octène-(2)-yne-(7)-ol-(6) (V), carbinol acétylénique tertiaire que l'on soumet alors à une hydrogénation catalytique partielle en présence de palladium précipité sur du carbonate de calcium. On obtient de cette façon le carbinol éthylénique 2,3,6-triméthyl-octadiène-(2,7)-ol-(6) (VI) qui, par transposition allylique, fournit l'alcool éthylénique primaire 2,3,6-triméthyl-octadiène-(2,6)-ol-(8) (VII). Traité par de l'isopropylate d'aluminium en solution acétone-benzène, celui-ci nous conduit à la 2,3,6-triméthyl-undécatriène-(2,6,8)-one-(10) (VIII). Cette cétone que nous appellerons pseudo-irone (par analogie avec la pseudo-ionone) est ensuite transformée en une cétone cyclique constituée en majeure partie par de l' α -irone (II).

D'après le spectre d'absorption dans l'ultraviolet la cétone préparée ainsi ne contient que 15% de β -irone. Les 85% constitués par l'isomère α ne sont cependant pas uniformes au point de vue stérique,

¹) Le travail a été publié quelques années plus tard seulement, Helv. **23**, 959 (1940).

car le mélange brut fournit une phénylsemicarbazone dont on n'obtient à peu près qu'un tiers sous forme cristallisée, alors que la majeure partie reste huileuse. Ceci s'explique facilement par le fait qu'une substance de la formule II peut exister sous 4 formes racémiques différentes (1^o isomérisie cis-trans par rapport à l'anneau de la chaîne latérale et du groupe méthyle, 2^o isomérisie cis-trans dans la chaîne latérale par rapport à la double liaison). On comprend donc facilement que la cétone synthétique ne présente pas nécessairement la même forme stérique que la cétone naturelle. De plus, pour celle-ci, le nombre d'isomères est doublé du fait de l'activité optique.



La phénylcarbazonne cristallisée (p. de f. 167^o) fournit par décomposition à l'anhydride phtalique un produit qui ne contient que 7% de β -irone.

Le maximum d'absorption de la β -irone pure se trouve à la longueur d'onde de 295 $m\mu$, $\log \epsilon$ se monte à 4,10¹). L' α -irone pure devrait avoir un spectre semblable à ceux de son isomère γ et de l' α -ionone qui ne possèdent à environ 295 $m\mu$ que des inflexions insignifiantes des $\log \epsilon$ respectifs 2,25 et 2,05²). Quant à la cétone préparée selon le procédé décrit ci-devant, $\log \epsilon$ se monte à 3,28 pour le produit brut et à 2,75 pour le produit purifié. Pour la cétone obtenue d'après la synthèse de 1940 et régénérée des phénylsemicarbazones de p. de f. entre 130 et 160^o $\log \epsilon$ était 3,6³). La valeur de $\log \epsilon$ pour le produit brut de l'ancienne synthèse serait plus élevée encore, étant donné que le dérivé cristallisé ne représentait que 57% de la substance.

Nous remercions la Maison *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sucers, Genève* de nous avoir fourni les moyens d'exécuter ce travail.

¹) La β -irone a été préparée à partir de l'irone naturelle par isomérisation avec de l'alcali et purification par la semicarbazone. Le spectre est analogue à celui de la β -ionone publié par nous dans les *Helv.* **24**, 1436 (1941). — Pour l' α -ionone, $\log \epsilon$ a cependant été trouvé un peu plus bas (3,92).

²) Ces deux spectres sont également publiés dans le mémoire précité.

³) Ce spectre n'a pas été publié.

Partie expérimentale.*2,3,6-Triméthyl-octène-(2)-yne-(7)-ol-(6)* (V)¹⁾.

Dans un ballon à 3 cols muni d'un agitateur mécanique à soupape de mercure, d'une amenée d'acétylène et d'un tube à CaCl₂, on introduit 40 cm³ d'éther absolu que l'on sature, à -15°, d'acétylène. Ce dernier est purifié par passage dans l'acide sulfurique, 2 tours à CaCl₂ et 2 spirales refroidies à la neige carbonique. L'introduction de C₂H₂ est poursuivie pendant toute la marche de l'opération. On introduit alors en 10 minutes 37,9 gr. de 2,3-diméthyl-heptène-(2)-one-(6) (IV) dissoute dans 40 cm³ d'éther absolu, puis en 1 h. 15 une dissolution de 10,6 gr. de potassium dans 160 gr. d'alcool butylique tertiaire. Le bain est alors ramené à 0° et l'addition d'acétylène poursuivie pendant 5 h. La solution est traitée, par la suite, à l'HCl dilué à 0°, en léger excès. On extrait à l'éther, lave à l'eau et au carbonate, sèche, concentre et distille. On obtient 36,9 gr. d'alcool de point d'ébullition 96—97°/11 mm. Allophanate: p. de f. 138°.

$C_{13}H_{20}O_3N_2$	Calculé C	61,88	H	7,99%
	Trouvé „	61,98	„	8,08%

2,3,6-Triméthyl-octadiène-(2,7)-ol-(6) (VI).

La totalité de l'alcynol, dissous dans 120 cm³ de méthanol catalytique, est additionnée de 1,75 gr. de catalyseur au Pd sur support de CaCO₃ (2% Pd). On secoue en atmosphère d'hydrogène. L'absorption est très rapide (500 cm³ en 6 minutes). On absorbe 2% de plus que la quantité théorique d'hydrogène, puis filtre, concentre et distille. L'alcool passe à 91,5—93,5°/11 mm. et pèse 35,7 gr.

2,3,6-Triméthyl-octadiène-(2,6)-ol-(8) (VII).

30,60 gr. de méthyl-linalol mélangés à 23 gr. d'anhydride acétique et à 21 gr. d'acide acétique glacial sont chauffés pendant 6 h. à 150—155°. On distille les réactifs, puis les hydrocarbures et les acétates qui passent à :

- 1° 35—70°/0,175 mm. = 7,16 gr.
 2° 70,5°/0,175 mm. — 73,5°/0,23 mm. = 16,9 gr.

La fraction 2 est saponifiée par 9 gr. de KOH dans 45 cm³ de CH₃OH. Durée 2 h.

A la distillation, on obtient :

- 1° jusqu'à 59°/0,04 mm. = 1,8 gr.
 2° 59—72°/0,175 mm. = 3,65 gr.
 3° 72—73°/0,175 mm. = 7,96 gr.

La fraction 3 redistillée avec éloignement d'une tête, passe à 61—62°/0,009 mm.

$$n_D^{20,5} = 1,4812; d_4^{20,5} = 0,8882$$

$$C_{11}H_{20}O \quad \bar{2} \text{ RM}_D \text{ calculé } 53,59 \text{ RM}_D \text{ trouvé } 53,84$$

Allophanate: p. de f. 108—109°.

$C_{13}H_{22}O_3N_2$	Calculé C	61,37	H	8,72	N	11,02%
	Trouvé „	61,54	„	8,84	„	11,14%

2,3,6-Triméthyl-undecatriène-(2,6,8)-one-(10) (*d,l*-pseudo-irone) (VIII).

On mélange 4,1 gr. d'alcool primaire (fraction 3) avec 5,2 gr. d'isopropylate d'aluminium distillé, 60 cm³ d'acétone absolue et 60 cm³ de benzène absolu, puis on cuit le tout à reflux à l'abri de l'humidité pendant 60 h. (temp. du bain 90—100°). On distille alors l'acétate et le benzène au bain-marie, refroidit à 0°, reprend avec un excès d'HCl

¹⁾ Gould-Thompson, Am. Soc. 57, 340 (1935).

dilué à 0°, en présence d'éther, extrait à l'éther, lave la solution à l'eau et au carbonate, concentre et distille.

1°	53—94°/0,012 mm.	= 2,09 gr.
2°	95°/0,013 mm.	= 1,98 gr.
3°	Fraction de queue	= 0,24 gr.

Le résidu est faible.

Les fractions 1° et 2° sont refractionnées:

1°	53—92°/0,012 mm.	= 2,09 gr.
2°	91—92°/0,010 mm.	= 1,64 gr.

Constantes physiques de la fraction 2:

$$n_D^{20} = 1,5338; d_4^{20} = 0,9044$$

$$C_{14}H_{22}O \quad \overline{M}_D \text{ calculé } 65,46 \quad \overline{M}_D \text{ trouvé } 70,84$$

$$EM_D = 5,38$$

Il est fait de cette cétone la 2,4-dinitrophénylhydrazone qui fond à 148—150°.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Calculé C	62,14	H	6,79	N	14,51%
	Trouvé „	62,25	„	6,63	„	14,63%

d,l-α-Irone.

Dans 16,5 gr. (= 10 cm³) d'acide phosphorique ($d_4^{15} = 1,65$), refroidi entre -4 et 0°, on introduit 4,18 gr. de pseudo-irone de telle façon que la température ne dépasse pas 0°. On agite mécaniquement pendant toute l'opération. La solution est maintenue à 0° pendant 20 minutes, puis chauffée à 50—55° et maintenue à cette température durant 15 minutes. On jette alors sur de la glace et reprend à l'éther, lave à l'eau et au carbonate, sèche, concentre et distille.

1°	jusqu'à 69°/0,010 mm.	= 0,45 gr.
2°	68—73°/0,008 mm.	= 2,77 gr.

Fraction 2: $n_D^{19} = 1,5001; d_4^{19} = 0,9345$

$$C_{14}H_{22}O \quad \overline{M}_D \text{ calculé } 63,73 \quad \overline{M}_D \text{ trouvé } 64,93; EM_D = 1,20$$

$C_{14}H_{22}O$	Calculé C	81,50	H	10,75%
	Trouvé „	81,33	„	10,58%

La thiosemicarbazone est huileuse.

La phénylsemicarbazone ne cristallise qu'à un tiers environ; p. de f. après recristallisation 166—167°.

$C_{21}H_{29}ON_3$	Calculé C	74,27	H	8,64%
	Trouvé „	74,27	„	8,60%

Pour la détermination du spectre le dérivé est soumis à la scission au moyen de l'anhydride phthalique dans un courant de vapeur d'eau.

Zurich, Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole polytechnique fédérale et Laboratoire de recherches de la maison *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie*, Sucers, Genève.