

## 274. Produits à odeur de violette.

(19<sup>ème</sup> Communication<sup>1</sup>)).

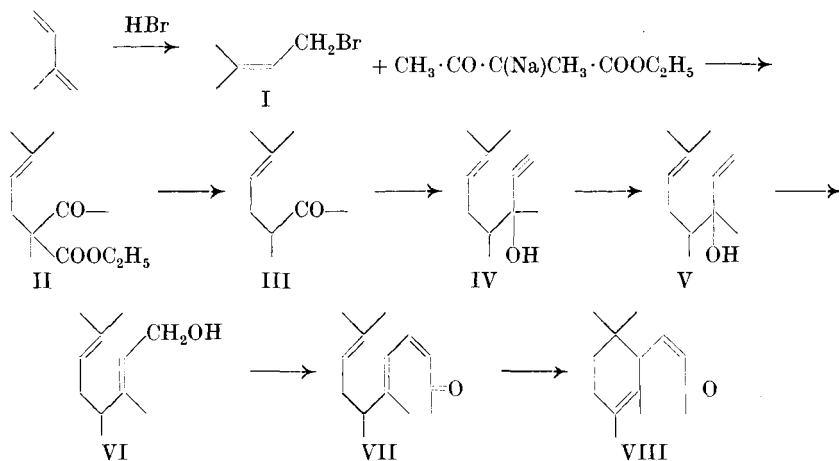
## Synthèse de la 4-méthyl-ionone

par M. Winter, H. Schinz et M. Stoll.

(28 X 47)

Dans une des dernières communications<sup>2</sup>) de cette série, l'un de nous, en collaboration avec *Ruzicka, Seidel* et *Tavel*, a décrit la synthèse de la *d, l*- $\alpha$ -irone, une 6-méthyl-ionone. Cette substance ayant une odeur remarquablement bonne, il était intéressant d'en connaître également les isomères, la 4-méthyl-ionone et la 5-méthyl-ionone.

Le présent travail traite de la synthèse de la première de ces substances. Elle ne diffère de la synthèse de l' $\alpha$ -irone que par la cétone de départ. La 2,5-diméthyl-heptène-(2)-one-(6) III nécessaire dans notre cas a été obtenue par une addition d'acide bromhydrique à l'isoprène selon *Staudinger*<sup>3</sup>), suivie d'une condensation du bromure I avec le méthyl-acétylacétate d'éthyle, d'une saponification et d'une décarboxylation du produit de réaction II. La suite des réactions s'est effectuée sans difficulté, selon les indications du travail précité.



Ainsi qu'il ressort du spectre d'absorption<sup>4</sup>) — qui ne montre aucune inflexion à la longueur d'onde de 295 m $\mu$ , mais seulement un maximum du log  $\epsilon$  4,2 vers 230 m $\mu$  — et de la formation presque quantitative de la phénylsemicarbazone brute (de p. de f. 165—168<sup>0 5</sup>),

<sup>1</sup>) 18<sup>ème</sup> communication, *Helv.* **30**, 2199 (1947).

<sup>2</sup>) *Helv.* **30**, 1810 (1947).

<sup>3</sup>) *Staudinger*, *Helv.* **5**, 746 (1922).

<sup>4</sup>) Publié dans la communication suivante, *Helv.* **30**, 2216 (1947).

<sup>5</sup>) La phénylsemicarbazone pure fond à 172—173<sup>0</sup>.

la cyclisation par l'acide phosphorique nous a fourni une  $\alpha$ -4-méthyl-ionone pratiquement pure et stériquement presque uniforme.

L'odeur de ce produit est très forte et pure, mais du type de l' $\alpha$ -ionone, sans aucune note d'irone.

La cyclisation par la méthode de *E. Earl Royals*<sup>1)</sup> avec du chlorure de zinc et de l'acide acétique nous a également donné de l' $\alpha$ -méthyl-ionone avec un bon rendement. Même le mélange acide sulfurique-acide acétique, qui donne généralement la  $\beta$ -ionone, nous a fourni un mélange contenant passablement d' $\alpha$ -méthyl-ionone.

Le groupe méthyle en position (4) a donc une influence très marquée sur la cyclisation.

### Partie expérimentale.

(Les p. de f. sont corrigés.)

#### 2,5-Diméthyl-(2)-acétyl-hexène-(4)-oate-(1) d'éthyle II.

On dissout 12,3 gr. de sodium (0,535 mol) dans 300 cm<sup>3</sup> d'éthanol contenant 1 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. Puis on ajoute lentement 80,1 gr. de méthyl-acétylacétate d'éthyle (0,57 mol), dont le sel sodique est peu soluble dans l'éthanol et se précipite sous forme de flocons blancs. On refroidit à l'eau glacée et on introduit goutte à goutte 76,87 gr. (0,518 mol) de 1-bromo-(3)-méthylbutène-(2)<sup>2)</sup> ( $d_4^{20} = 1,256$ , p. d'éb. 18 mm. 35—35,5°) dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Après 2 jours de repos on distille la majeure partie de l'alcool dans le vide et on traite le produit de réaction comme d'habitude. On obtient 89,5 gr. de produit II, distillant entre 117,5—119° sous 11,5 mm. de pression.

Rendement: 81,3%;  $d_4^{19} = 0,9643$ ;  $n_D^{19} = 1,4511$

II	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 67,87	H 9,52%	RM <sub>D</sub> $\bar{I}$ 58,81
		Trouvé ,, 67,67	,, 9,53%	,, 59,27

#### 2,5-Diméthyl-heptène-(2)-one-(6) III.

On dissout 119,6 gr. d'ester II dans 500 cm<sup>3</sup> d'éthanol; on y ajoute une solution de 230 gr. d'hydroxyde de baryum (+ 8 H<sub>2</sub>O) dans 1,6 litre d'eau et on chauffe le tout à reflux, en agitant, pendant 24 h. On acidule à l'acide chlorhydrique et on extrait le produit à l'éther. L'extrait est lavé à l'eau, à la soude caustique à 10% et de nouveau à l'eau. On obtient 79,4 gr. de diméthyl-hepténone qui distille sous 11 mm. entre 65—66°.

Rendement: 75%;  $d_4^{16,7} = 0,8502$ ;  $n_D^{17,4} = 1,4428$

III	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	Calculé C 77,09	H 11,49%	RM <sub>D</sub> $\bar{I}$ 43,30
		Trouvé ,, 76,92	,, 11,46%	,, 43,74

Semicarbazone: P. de f. 120,5—121°

La synthèse des produits suivants est identique, en ce qui concerne la méthode de travail, à celle décrite par *Schinz* et ses collaborateurs<sup>3)</sup>. Nous n'indiquerons donc, dans chaque cas, que les légères variations que nous lui avons fait subir.

#### 2,5,6-Triméthyl-octène-(2)-yne-(7)-ol-(6) IV.

Nous avons utilisé pour le lavage du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, à la place de l'acide sulfurique, une solution de sublimé fortement acidulée à l'HCl et une solution de NaOH à 20%. 34,4 gr. de diméthyl-hepténone III donnent ainsi 34,1 gr. d'alcool IV, ce qui correspond à 83% du rendement théorique.

P. d'éb. 9 mm. 91—92°;  $d_4^{19,6} = 0,8833$ ;  $n_D^{20,5} = 1,4670$

IV	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	Calculé C 79,47	H 10,90	RM <sub>D</sub> $\bar{I}$ $\bar{I}$ 52,05
		Trouvé ,, 79,47	,, 10,97	,, 52,28

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **38**, 546 (1946).

<sup>2)</sup> *Staudinger*, Helv. **5**, 746 (1922).

<sup>3)</sup> Helv. **30**, 1813 (1947).

Le 3,5-dinitrobenzoate ne cristallise pas. Par contre, sa combinaison avec de l' $\alpha$ -naphtylamine cristallise dans l'éther de pétrole en de fines aiguilles rouges, fondant à 90–92°.

*2,5,6-Triméthyl-octadiène-(2,7)-ol-(6) V.*

P. d'éb. <sub>0,9 mm.</sub> 87–89°;  $d_4^{21} = 0,8681$ ;  $n_D^{21} = 1,4653$

V  $C_{11}H_{20}O$   $|\bar{2}$   $RM_D$  calculée 53,59 trouvée 53,60

*2,5,6-Triméthyl-octadiène-(2,6)-ol-(8) VI.*

Acétate: P. d'éb. <sub>0,13 mm.</sub> 68–71°. Rendement: 45,6%.

Alcool: P. d'éb. <sub>0,13 mm.</sub> 70–71°. <sub>0,07 mm.</sub> 64–65°;  $d_4^{17} = 0,8806$ ;  $n_D^{18} = 1,4777$

VI  $C_{11}H_{20}O$  Calculé C 78,50 H 11,99%

Trouvé „ 78,52 „ 12,10%

$RM_D$  calculée  $|\bar{2}$  53,59  $RM_D$  trouvée 54,10  $EM_D = 0,51$

*5-Méthyl-pseudo-ionone VII.*

*(2,5,6-Triméthyl-undécatriène-(2,6,8)-one-(10)).*

P. d'éb. <sub>0,05 mm.</sub> 91–92°. Rendement: 68,2%

VII  $C_{14}H_{22}O$  Calculé C 81,50 H 10,75%

Trouvé „ 81,40 „ 10,73%

$d_4^{18,8} = 0,8956$   $n_D^{19} = 1,5305$

$C_{14}H_{22}O$   $|\bar{3}$   $RM$  calculée 65,46 trouvée 71,23  $EM_D = 5,77$

2,4-Dinitrophénylhydrazone: P. de f. 119–120°.

(séchée dans le vide à 20°).

$C_{20}H_{26}O_4N_4$  Calculé C 62,24 H 6,71 N 14,52%

Trouvé „ 62,16 „ 6,78 „ 14,50%

4-Phénylsemicarbazone: P. de f. 129–130°.

Rendement: 93% de la théorie. Jaunit à la lumière.

$C_{21}H_{29}ON_3$  Calculé C 74,30 H 8,61 N 12,38%

Trouvé „ 74,19 „ 8,47 „ 12,28%

*4-Méthyl-ionone VIII.*

Cyclisation avec acide phosphorique. Rendement: 86%.

P. d'éb. <sub>0,1 mm.</sub> 78–79°;  $d_4^{17,6} = 0,9315$ ;  $n_D^{18,2} = 1,5015$

VIII  $C_{14}H_{22}O$  Calculé C 81,50 H 10,75%

Trouvé „ 81,49 „ 10,73%

$C_{14}H_{22}O$   $|\bar{2}$   $RM_D$  calculée 63,73 trouvée 65,34  $EM_D = 1,61$

Le rendement en phénylsemicarbazone est de 99% du rendement théorique. P. de f. 172–173°.

$C_{21}H_{29}ON_3$  Calculé C 74,30 H 8,61 N 12,38%

Trouvé „ 74,35 „ 8,64 „ 12,46%

Cyclisation avec acide sulfurique conc.-acide acétique.

P. d'éb. <sub>0,04 mm.</sub> 66–67°. Rendement: 63%.

Phénylsemicarbazone: P. de f. peu net, 143–149°. Est composée de deux produits, probablement  $\alpha$ - et  $\beta$ -4-méthyl-ionone.

Cyclisation par le  $ZnCl_2$  dans de l'acide acétique<sup>1</sup>). Rendement: 85,5%. Phénylsemicarbazone: P. de f. 167–169°. En majeure partie  $\alpha$ -4-méthyl-ionone.

Genève, Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie* (succrs. de *Chuit, Naef & Cie*).

<sup>1</sup>) Selon *E. Earl Royals*, Ind. Eng. Chem. **38**, 546 (1946).