

275. Produits à odeur de violette.

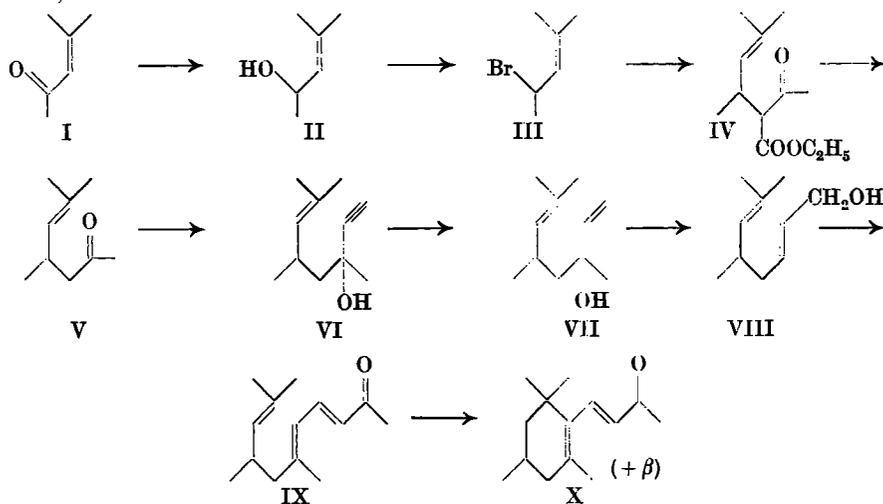
(20^{ème} communication¹⁾)

Synthèse de la 5-méthyl-ionone

par A. Rouvé et M. Stoll.

(28 X 47)

La synthèse de la 5-méthyl-ionone a été réalisée selon la méthode générale indiquée par *Schinz* et collaborateurs²⁾ pour la synthèse de l' α -*d,l*-irone.



L'oxyde de mésityle I a été réduit selon *Ponndorf* en alcool triméthylallylique II³⁾. Par un traitement au tribromure de phosphore en présence de pyridine, on a transformé l'alcool II en bromure de triméthyl-allyle III. En condensant ce dernier avec de l'ester acétylacétique, on a obtenu le β -cétoster IV qui a été saponifié et décarboxylé par de l'hydrate de baryum en 2,4-diméthyl-heptène-(2)-one-(6) V⁴⁾. Les opérations suivantes furent en tout point identiques aux opérations similaires décrites dans les communications précédentes.

La 4-méthyl-pseudo-ionone IX n'était pas homogène au point de vue stérique. 50% seulement environ donnèrent une phénylsemicar-

¹⁾ 19^{ème} communication, *Helv.* **30**, 2213 (1947).

²⁾ *Helv.* **30**, 1813 (1947).

³⁾ *Lund*, B. **70**, 1520 (1937). Pour d'autres méthodes de préparation, voir: *Kyriakides*, *Am. Soc.* **36**, 994 (1914); D.R.P. 483 781 (*I. G.*); *Krestinsky*, B. **55**, 2759 (1922).

⁴⁾ Nous avons vérifié par ozonolyse que ce produit ne contenait qu'une quantité insignifiante de l'isomère provenant d'une transposition allylique du bromure III.

bazone cristallisée. De même, la 5-méthyl-ionone ne donna une phénylsemicarbazone qu'avec un rendement d'environ 50%. Il est possible que notre produit ait encore contenu un peu de méthylpseudo-ionone dans ses fractions supérieures, mais il est difficile de le prouver car le spectre d'absorption dans l'ultraviolet montra, contre toute attente, la présence de l'isomère β en grande quantité. (Fig. 1, 295 m μ , fraction 2, log ϵ 3,75, courbe 1; fraction 3, log ϵ 3,95, courbe 2). L'acide phosphorique, de densité 1,65, qui donne généralement l'isomère α , fournit en majeure partie, avec la 4-méthyl-pseudo-ionone, l'isomère β .

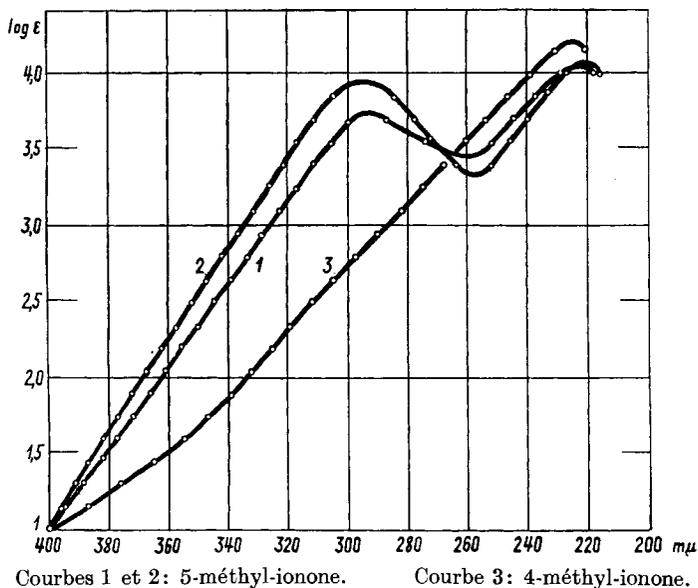


Fig. 1.

Dans le Tableau I nous avons indiqué, pour les trois ionones méthylées dans le noyau et préparées selon une méthode de travail rigoureusement identique, les rendements maxima en isomère α .

Tableau I.

6-méthyl-ionone (α -irone)	85% α -isomère
5-méthyl-ionone	44% α -isomère
4-méthyl-ionone	98% α -isomère

Ce résultat s'accorde avec la théorie développée par *E. Earl Royals*¹⁾.

De tous les isomères de l'irone, le mélange des 5-méthyl- β - et α -ionones possède l'odeur la plus faible. La note est fleurie et se place entre la tonalité de l'ionone et celle de l'irone.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. **38**, 546 (1946).

L'odeur fine de l' α -irone est donc liée à la structure de la 6-méthyl- α -ionone. Et d'après *Naves*, il semblerait même qu'une légère modification¹⁾ de la synthèse de la 6-méthyl- α -ionone de *Schinz*, puisse donner un stéréoisomère qui ne sente déjà plus comme l' α -irone, mais qui aurait la tonalité de l'ionone²⁾.

Partie expérimentale.

(Les p. de f. ne sont pas corrigés.)

4-Méthyl-pentène-(3)-ol-(2) II.

(Alcool α, γ, γ -triméthyl-allylique.)

On dissout 482 gr. d'isopropylate d'aluminium distillé dans 1800 cm³ d'alcool isopropylique absolu (redistillé sur de l'isopropylate d'aluminium). Ce mélange, placé dans un ballon muni d'une haute colonne à distiller avec rétrogradateur, est chauffé à ébullition. On introduit alors en 4 h. 25' une solution de 361 gr. d'oxyde de mésityle (de *Lumina-Shell*) rectifié 2 fois, dans 400 cm³ d'alcool isopropylique absolu. On règle la vitesse de la distillation de façon que le p. d'éb. soit 77—78°. Le mélange acétone-alcool isopropylique distillé est analysé et remplacé au fur et à mesure par de l'alcool isopropylique frais. En 54 h., on recueille 3396 cm³ de distillat contenant 177,5 gr. d'acétone (déterminée par oximation). Rendement: 83%. A la fin, on distille tout l'alcool dans un faible vide. Le distillat est rectifié et les résidus (538 gr.), jaunes et visqueux, sont décomposés avec de l'eau glacée dans un bon mélange de glace et de sel, puis distillés à la vapeur d'eau (4 litres H₂O en 30'). Après extraction du distillat à l'éther, on le mélange avec les résidus de la rectification et on distille le tout dans une très bonne colonne à fractionner. On obtient 270 gr. d'alcool II, distillant sous 8 mm. entre 38—42°. Rendement: 73%.

II	C ₆ H ₁₂ O	Calculé C 71,93	H 12,09%	H act. 1,000 mol.%
		Trouvé „ 71,74	„ 12,21%	„ act. 1,007 mol.%
		d ₄ ^{19,6} = 0,8439	n _D ²⁶ = 1,4395	
	C ₆ H ₁₂ O	$\bar{1}$ RM _D calculée 30,96	trouvée 31,24	

Bromure de l' α, γ, γ -triméthylallyle III.

Cette préparation exige un ballon permettant de travailler à l'abri de toute humidité, en outre d'un solide agitateur lent et d'un dispositif pour distiller le produit de réaction également à l'abri de toute humidité.

On met dans le ballon 143 gr. de tribromure de phosphore distillé et additionné de 5 gouttes de pyridine. Après avoir refroidi le ballon dans un mélange de sel et de glace, on introduit lentement un mélange de 135 gr. d'alcool triméthyl-allylique II et de 25 gr. de pyridine anhydre. Il ne se produit aucun dégagement gazeux si on refroidit énergiquement la très violente réaction. L'acide phosphoreux s'assemble en une masse caoutchouteuse difficile à agiter. Le produit reste presque incolore. On le distille sans ouvrir l'appareil. Le distillat est ensuite rectifié deux fois dans une bonne colonne à distiller. Rendement: 176,3 gr. = 80% du rendement théorique.

P. d'éb._{10 mm.} 26—27° (32°); d₄^{20,3} = 1,203

Le produit se comporte comme un bromure d'acide, et peut être titré en solution aqueuse alcoolique avec de la soude caustique 0,5 n.

III C₆H₁₁Br IA calculé 343 trouvé 342

Il est peu stable et doit être utilisé sans retard; il doit également être conservé à la glacière, bien à l'abri de toute humidité.

¹⁾ *Y. R. Naves, A. V. Grampoloff et P. Bachmann, Helv. 30, 1599 (1947)*. Les données expérimentales de la cyclisation à l'acide sulfurique conc. n'y sont pas indiquées.

²⁾ Communication faite par *Y. R. Naves* à la Société suisse de Chimie, le 31 août 1947 à Genève.

2-Acétyle-(3,5)-diméthyl-hexène-(4)-oate-(1) d'éthyle IV.

On introduit goutte à goutte, en 1 h. 30', dans 160,5 gr. d'ester acétylacétique fraîche-ment distillé et fortement refroidi par un mélange glace et sel, une solution de 27,25 gr. de sodium dans 550 gr. d'éthanol absolu. Puis on ajoute en 2 h., toujours en agitant méca-niquement, 176,2 gr. de bromure III en maintenant la température entre -5 et -10° . On laisse alors monter la température à la température ambiante en 6 h. Après le traitement habituel, on obtient 60,8% de produit IV distillant sous 8 mm. entre $103-104^{\circ}$; $d_4^{18} = 0,959$; $n_D^{18,5} = 1,4486$.

IV	$C_{12}H_{20}O_3$	Calculé C 67,89	H 9,51%	$RM_D _1$	58,81
		Trouvé ,, 67,94	,, 9,59%	,,	59,32

2,4-Diméthyl-heptène-(2)-one-(6) V.

Dans un ballon de 3 litres, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on dis-sout 100,8 gr. de cétoester IV dans 370 gr. d'éthanol, et on y ajoute, en plusieurs fois, une solution filtrée de 179 gr. de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ dans 1469 cm^3 d'eau. On met alors l'agitateur en marche, et l'on chauffe le tout au reflux dans un bain d'huile maintenu à 115° . Après 24 h., on laisse refroidir et on ajoute 310 cm^3 d'HCl contenant 145 gr./lit. Après extraction à l'éther, etc., on obtient 60,9 gr. d'une fraction de cœur qui distille sous 10 mm. entre $53-54^{\circ}$.

		Rendement 91,5%	$d_4^{19,2} = 0,8903$	$n_D^{20} = 1,4375$	
V	$C_9H_{16}O$	Calculé C 77,09	H 11,49%	$RM_D _{\overline{1}}$	43,30
		Trouvé ,, 77,07	,, 11,61%	,,	43,72

L'ozonolyse de 4 gr. de ce produit dissous dans 40 cm^3 de CCl_4 à -10° donne, après la décomposition de l'ozonide avec 20 cm^3 d'eau, un mélange d'aldéhyde acétique et d'acétone. Par distillation fractionnée on sépare d'abord l'aldéhyde qui donne 0,02 gr. d'une p-nitrophénylhydrazone fondant à $127-128^{\circ}$, puis l'acétone, qui donne 1,0 gr. d'une p-nitrophénylhydrazone fondant après deux cristallisations dans du méthanol aqueux à $145-148^{\circ}$.

	$C_9H_{11}O_2N_3$	Calculé C 55,96	H 5,74%	
Eaux-mères P. de f.	117-119 $^{\circ}$	Trouvé ,, 55,93	,, 5,68%	
		,, ,, 55,63	,, 5,46%	

2,4,6-Triméthyl-octène-(2)-yne-(7)-ol-(6) VI.

L'addition de l'acétylène est sensiblement plus difficile que dans le cas des autres isomères. On ne voit pratiquement pas d'absorption. Pour cette raison, il faut laisser barboter l'acétylène à travers la solution de la cétone pendant 50 h. au moins et à 0° , en maintenant une légère surpression dans l'appareil. Pour le reste, la méthode de travail est identique à celle de *Schinz* et collaborateurs¹⁾. Rendement: 60%. 20% de cétone sont récupérés. Le rendement calculé sur la cétone utilisée est donc de 75%.

		P. d'éb. 8 mm. $71,8^{\circ}$	$d_4^{20} = 0,8642$	$n_D^{21} = 1,4566$	
VI	$C_{11}H_{18}O$	Calculé C 79,47	H 10,90%	$RM_D _{\overline{1}} _{\overline{1}}$	52,05
		Trouvé ,, 79,45	,, 11,01%	,,	52,32

2,4,6-Triméthyl-octadiène-(2,7)-ol-(6) VII. (β -méthyl-linalol).

La réduction se fait normalement en présence de $Pd/CaCO_3$. Absorption d' H_2 : 109%. Il n'y a pas de changement dans la vitesse de réduction. Le produit de réaction ne réagit plus avec le nitrate d'argent. $d_4^{19,2} = 0,847$; $n_D^{19,5} = 1,4546$.

VII	$C_{11}H_{20}O$	Calculé C 78,50	H 11,99%	$RM_D _{\overline{2}}$	53,59
		Trouvé ,, 78,02	,, 12,17%	,,	53,84

¹⁾ Helv. **30**, 1813 (1947).

2,4,6-Triméthyl-octadiène-(2,6)-ol-(8) VIII. (*ϑ*-méthyl-géraniol).

La réaction se fait dans un léger courant d'azote rigoureusement sec. Le rendement en acétate de *ϑ*-méthyl-géraniol est de 40% du rendement théorique. P. d'éb. 0,001 mm. 54—56°. Le produit saponifié distille sous 0,005 mm. entre 54—56°. (Rendement de la saponification: 98%) $d_4^{25,8} = 0,8672$; $n_D^{24,3} = 1,4701$.

VIII	$C_{11}H_{20}O$	Calculé C 78,50	H 11,99%	RM_D	53,59
		Trouvé „ 78,48	„ 12,17%	„	54,14

4-Méthyl-pseudo-ionone IX.

(2,4,6-Triméthyl-undécatriène-(2,6,8)-one-(10)).

Rendement: 67% du rendement théorique. (Produit récupéré non déduit). P. d'éb. 0,01 mm. 79—81°; $d_4^{25,8} = 0,8808$; $n_D^{26} = 1,5230$.

IX	$C_{14}H_{22}O$	Calculé C 81,49	H 10,75%	RM_D	$\overline{3}$ 65,46
		Trouvé „ 81,45	„ 10,79%	„	„ 71,52
		$EM_D + 6,06$;	$E\Sigma_D = 2,94$		

94 mgr. de produit donnent 70 mgr. de 4-phényl-semicarbazone brute, du p. de f. 105—107°. Recristallisée dans le méthanol, elle fond à 110—112°.

$C_{21}H_{29}ON_3$	Calculé C 74,30	H 8,61	N 12,38%
	Trouvé „ 74,35	„ 8,56	„ 12,52%

5-Méthyl-ionone X.

On fait couler en 6 minutes 4,03 gr. de 4-méthyl-pseudo-ionone dans 10 cm³ d'acide phosphorique ($d = 1,65$) refroidi à -4° et agité mécaniquement. Dans l'espace de 20 minutes, on laisse monter la température à 0° , puis on la fait monter rapidement à 52° et on l'y maintient pendant 13 minutes. On dilue à l'éther sulfurique, on verse sur de la glace pilée, etc. Après le traitement habituel, on obtient par une distillation fractionnée sous 0,001 mm. de pression les fractions suivantes: 1^o 0,28 gr., 59—61°; 2^o 1,55 gr. (62)—64—65°; 3^o 1,28 gr., 64—63°; 4^o 0,46 gr., 66—70°—(80°); 5^o 0,25 gr., 90—150°.

Les fractions 2^o et 3^o sont analysées. Rendement: 70%.

X	$C_{14}H_{22}O$	Calculé C 81,49	H 10,75%		
fraction 2 ^o		Trouvé „ 81,40	„ 10,67%		
fraction 3 ^o		Trouvé „ 81,29	„ 10,71%		
	$C_{14}H_{22}O$	RM_D	$\overline{2}$	calculée	63,73
fraction 2 ^o	$d_4^{21,3} = 0,9141$;	$n_D^{21,5} = 1,5008$		trouvée	66,45
fraction 3 ^o	$d_4^{21,4} = 0,9114$;	$n_D^{21,5} = 1,5030$		trouvée	66,85

fraction 2^o $EM_D = 2,72$; $E\Sigma_D = 1,32$; fraction 3^o $EM_D = 3,13$; $E\Sigma_D = 1,51$

Les 2 fractions donnent à peu près la même quantité, soit 35%, de 4-phénylsemicarbazone cristallisée. Les eaux-mères contiennent encore environ 25% de produit cristallisable dans un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole. Le p. de f. de la phénylsemicarbazone, recristallisée dans du méthanol, est de 187—188° pour la fr. 2^o et de 185 à 187° pour la fr. 3^o. Celle-ci se colore plus en jaune que la fr. 2^o. D'après les spectres d'absorption, la fr. 2^o contient approximativement 45% et la fr. 3^o 70% de β -5-méthyl-ionone¹⁾. Cela correspond à la valeur de $E\Sigma_D$ qui est plus élevée pour la fr. 3^o que pour la fr. 2^o.

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

¹⁾ En admettant pour la β -méthyl-ionone $\log \varepsilon = 4,1$ et pour l' α -méthyl-ionone $\log \varepsilon = 2,25$. (Voir *Schinz* et collaborateurs, l. c.)