

## 182. Transformation du linalol et du $\gamma$ -méthyl-linalol en citral et $\varepsilon$ -méthyl-citral

par M. Stoll et A. Commarmont.

(28 III 49)<sup>1)</sup>

La possibilité de transformer le linalol en citral a été démontrée par *Semmler*<sup>2)</sup> et confirmée par *Bertram* et *Wahlbaum*<sup>3)</sup>, ainsi que par *Tiemann*<sup>4)</sup>. Cette opération est réalisée grâce au mélange sulfochromique de *Beckmann* et consiste en une transposition allylique du linalol en géraniol, suivie d'une oxydation en citral. Les auteurs n'ont pas obtenu de bons rendements et leur méthode n'a guère été utilisée. Seul, le brevet russe de *W. K. Meyer* et *A. A. Karlow*<sup>5)</sup> traitait encore de la question. Ces auteurs préconisent l'emploi du benzène comme dissolvant et arrivent, par ce moyen, à augmenter un tant soit peu le rendement.

Pendant la seconde guerre mondiale, le citral devint très rare en Europe. Le problème de la transformation du linalol en citral reprit de l'importance et la question fut remise à l'étude par différents laboratoires industriels. *Naves*<sup>6)</sup> et *Sfiras*<sup>7)</sup> affirment avoir transformé le méthyl-linalol et le linalol respectivement en méthylcitral et citral avec des rendements de 35% et 45% du rendement théorique. Toutefois, ces auteurs ont omis de donner les indications expérimentales usuelles, ce qui enlève tout intérêt pratique à leurs données. Pour éviter à ceux qui voudraient se servir de cette méthode les quelques essais nécessaires à sa mise au point pour obtenir de bons rendements, nous avons précisé les conditions de travail qui nous ont permis de transformer le linalol en citral avec un rendement de 42%<sup>8)</sup> et le méthyl-linalol en méthylcitral avec un rendement de 41,4%<sup>8)</sup>.

Linalol  $\rightarrow$  Citral.

Dans un ballon de 5 litres muni d'un bon agitateur mécanique, on verse 2000 cm<sup>3</sup> d'eau et 250 g de linalol pur dissous dans 250 g d'acide acétique. On fait ensuite couler

<sup>1)</sup> Date de dépôt du pli cacheté, ouvert le 11 mai 1949 par la rédaction à la demande du déposant, la Maison *Firmenich & Cie* à Genève.

<sup>2)</sup> B. 25, 1180 (1892).

<sup>3)</sup> J. pr. ch. II. 45, 599 (1892).

<sup>4)</sup> B. 31, 3311 (1898).

<sup>5)</sup> Brevet russe 35833 du 15. 7. 1933.

<sup>6)</sup> Helv. 30, 1605 (1947).

<sup>7)</sup> Ind. de la parfumerie, 3, 344 (1948).

<sup>8)</sup> En commençant la réaction avec une solution chauffée à 40°, et en utilisant des solutions de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et de dichromate de sodium contenant x g de produit dans 2 x cm<sup>3</sup> de solution, on peut même obtenir 47%.

en 5 minutes 150 g de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré dissous dans 150 g d'eau. La température monte à  $30^\circ$ . On agite énergiquement pendant 10 minutes avant d'introduire d'un seul coup  $250\text{ cm}^3$  de benzène et 150 g de dichromate de sodium dissous dans 150 g d'eau. La température monte alors à  $41^\circ$ <sup>1)</sup>. On agite 15 minutes et on ajoute encore en une seule fois 100 g de dichromate de sodium dissous dans 100 g d'eau. La température monte à  $44^\circ$ . On agite pendant 10 minutes et on ajoute en 5 minutes 150 g de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré dissous dans 150 g d'eau. 10 minutes plus tard, on ajoute encore une fois  $250\text{ cm}^3$  de benzène et 100 g de dichromate dans 100 g d'eau. La température monte à  $48^\circ$ . 5 minutes après, on introduit 100 g de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  dilué dans 100 g d'eau. La température monte à  $49^\circ$ . 10 minutes après, on introduit encore 150 g de dichromate dans 150 g d'eau et on agite encore pendant 1 heure et 20 minutes. La solution est devenue verte. Elle est séparée du benzène. La couche benzénique est lavée au carbonate de sodium à 10%, puis à l'eau jusqu'à neutralité et finalement distillée à la vapeur d'eau. Le distillat est extrait à fond avec du benzène. Le benzène est distillé, les derniers restes à l'aide du vide. On obtient 190,3 g d'une huile sentant fortement le citral et titrant par oximation 73,3% de citral. Rendement brut 139,5 g de citral (= 56,5% de la théorie). Le produit brut est traité avec 500 g de sulfite de sodium et 200 g d'hydrogencarbonate de sodium dissous dans  $1600\text{ cm}^3$  d'eau. Après l'avoir bien agité avec cette solution pendant 3 heures, on extrait les parties non combinées avec de l'éther (3 fois). On obtient 60,4 g de produits non combinés. La solution est ensuite traitée à la soude caustique à 36% en présence de beaucoup d'éther. On obtient ainsi 113,9 g de citral (perte 16 g), qui est rectifié.

$E_s$  1.  $95-98^\circ$ : 0,8 g; 2.  $98^\circ$ : 104,5 g; résidu 3,0 g. Rendement 42% du rendement théorique.  $d_4^{17,8} = 0,8892$ ;  $n_D^{16} = 1,4882$ .

Le citral ainsi préparé contient les deux formes isomères en quantités presque égales.

#### Méthyl-linalol $\rightarrow$ $\epsilon$ -Méthyl-citral.

Le méthyl-linalol a été préparé selon les indications de *Schinz* et de ses collaborateurs<sup>2)</sup> et traité de la même manière que le linalol. Le méthylcitral se forme par cette méthode avec un rendement de 41,5% et titre 99,8% par oximation.  $E_s$   $110^\circ-112^\circ$ ;  $d_4^{17,2} = 0,8995$ ;  $n_D^{17} = 1,4932$ .

Le méthylcitral possède une bonne odeur de citron.

Il forme deux isomères qui peuvent être séparés au moyen de leurs semicarbazones. Le moins soluble dans le méthanol forme de jolies petites aiguilles et fond à  $207-209^\circ$  (corr.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$	Calculé	C 64,54	H 9,48	N 18,82%
	Trouvé	„ 64,61	„ 9,29	„ 18,81%

Le plus soluble est également bien cristallisé et fond à  $181-182^\circ$  (corr.)<sup>3)</sup>.

Trouvé	C 64,23	H 9,44	N 18,52%
--------	---------	--------	----------

Les deux isomères se forment en quantités approximativement égales.

Les rendements atteints par la présente méthode sont manifestement supérieures à ceux qu'on peut obtenir en deux étapes, c'est-à-dire par une transposition allylique classique suivie d'une oxydation chromique ordinaire. Cela nous permet de supposer

<sup>1)</sup> On maintient la température en dessous de  $50^\circ$  par un léger refroidissement à l'eau.

<sup>2)</sup> *Helv.* **30**, 1813 (1947).

<sup>3)</sup> *Y. R. Naves* indique pour ces produits les F. 183—184<sup>o</sup> et 209—209,5<sup>o</sup>, *Helv.* **30**, 1605 (1947).

que la transposition allylique est favorisée par la formation d'esters instables de l'acide chromique<sup>1)2)</sup>.

#### RÉSUMÉ.

Le linalol et le méthyl- $\gamma$ -linalol sont transformés en citral et méthyl- $\varepsilon$ -citral avec des rendements de 41 à 42% (voire 47%).

Genève, Laboratoire de recherches,  
*Firmenich & Cie*  
(*Successeurs de Chuit, Naef & Cie*).

### 183. Une méthode commode de préparation du farnésal

par M. Stoll et A. Commarmont.

(11 V 49)

Le farnésal se préparait habituellement par oxydation chromique du farnésol<sup>3)</sup>. Or, ce produit étant une substance relativement chère, le farnésal restait difficilement accessible.

Par contre, le nérolidol est aujourd'hui facile à préparer, soit par synthèse par les méthodes combinées de *Carroll*<sup>4)</sup> et *Kuzicka*<sup>5)</sup>, soit à partir de l'essence de cabreuva<sup>6)</sup>. En appliquant au nérolidol la méthode d'oxydation chromique que *Semmler* avait indiquée pour la transformation du linalol en citral, méthode que nous avons considérablement améliorée<sup>7)</sup>, on peut obtenir le farnésal avec un rendement d'environ 36%.

<sup>1)</sup> *H. Wienhaus et W. Treibs*, B. **56**, 1651 (1923).

<sup>2)</sup> Note ajoutée lors de la correction des épreuves. La théorie de l'estérification de *E. Cherbuliez*, communiquée dans la séance du 13 mai 1949 de l'Association des Chimistes de Genève (à paraître dans *Helv.*), semble confirmer cette supposition. D'après cet auteur, l'aisance de l'estérification dépend de la non saturation coordinative de l'acide en question ou de la facilité avec laquelle il donne un anhydride (non saturé coordinativement). L'acide chromique est tout à fait capable d'estérifier un alcool tertiaire en solution aqueuse. L'ester chromique de l'alcool tertiaire subit alors la transposition allylique et forme l'ester chromique de l'alcool primaire qui est oxydé immédiatement en aldéhyde. C'est donc bien l'acide chromique qui provoque la transposition allylique et non l'acide sulfurique.

<sup>3)</sup> *v. Soden et Treff*, B. **37**, 1095 (1904).

<sup>4)</sup> Soc. **1940**, 704.

<sup>5)</sup> *Helv.* **6**, 492 (1923).

<sup>6)</sup> *Y. R. Naves*, *Helv.* **30**, 275 (1947).

<sup>7)</sup> *M. Stoll et A. Commarmont*, *Helv.* **32**, 1354 (1949).