

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).

L'essence de cabreuva a été distillée directement dans un bon vide avec une colonne à reflux total. 195,3 g de la fraction distillant sous 0,005 mm entre 74—76° ont été dissous dans 200 g d'acide acétique et versés dans 2 litres d'eau soumis à une forte agitation mécanique. Après avoir porté la température à 24°, on a fait couler en 5 minutes 120 g d'acide sulfurique concentré dissous dans 120 g d'eau. La température est montée à 25°. Au bout de 10 minutes, on a ajouté en une seule fois 200 cm<sup>3</sup> de benzène, puis immédiatement après 120 g de dichromate de sodium dissous dans 120 g d'eau. Température 34°. Quinze minutes plus tard, on a ajouté 80 g de dichromate dissous dans 80 g d'eau. Température 40°. Dix minutes après, on a ajouté une seconde fois, de nouveau en 5 minutes, 120 g d'acide sulfurique dissous dans autant d'eau. Dix minutes plus tard, on ajouta encore une fois 200 cm<sup>3</sup> de benzène et 80 g de dichromate dans 80 g d'eau. Température 45°. Après 15 minutes d'agitation, on introduisit la dernière portion de 80 g d'acide sulfurique concentré dans le même poids d'eau. Température 46°. Dix minutes après, on ajouta la dernière portion de dichromate, soit 120 g dans 120 g d'eau et l'on continua la réaction pendant 1 h 20 encore.

Au début de la réaction, il se forme sur les parois du ballon une légère couche de résine qui disparaît de nouveau après l'introduction de l'acide.

Le benzène a été décanté et les eaux verdâtres extraites une seconde fois au benzène. Les solutions benzéniques réunies furent lavées à l'eau, au carbonate, à l'eau et finalement filtrées avant la distillation du benzène. Les 172,4 g de résidus ont été fractionnés sous 0,08 mm de pression. La fraction de cœur distillait entre 120—125° et pesait 105,4 g. Elle titrait par oximation 95,6% de farnésal. 100 g de la fraction de cœur ont été traités au sulfite de sodium et à l'hydrogénocarbonate de sodium comme indiqué pour le citral. La solution aqueuse a été recouverte d'une couche d'éther et décomposée avec de la soude à 36%. On obtint ainsi 74,54 g de farnésal purifié. Une rectification dans un bon vide donna ensuite le farnésal chimiquement pur.  $E_{0,2}$  121—122°: 67 g;  $d_4^{18,5} = 0,8952$ ;  $n_D^{18} = 1,4970$ .

Par oximation, le produit titrait 100,1% de farnésal. Il donna rapidement une semicarbazone qui fondait à 132—133°. En mélange avec la semicarbazone du farnésal, le F. ne subit pas de changement.

#### RÉSUMÉ.

On montre une méthode de préparation pratique du farnésal en partant du nérolidol.

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