

Ozonolyses de la semicarbazone de la géranylacétone et de la semicarbazone de farnésal F. 138—139°. Il a été fait usage de la méthode de *Doeuvre* modifiée¹⁾. Le rendement en aldéhyde formique ne dépassait pas 4%.

Spectre Raman de la géranyl-acétone. Les intensités figurent entre parenthèses, celle de l'effet 1672 cm^{-1} est prise pour base, valeur 20. 466 (1); 502 (1); 580 (2); 606 (4); 636 (3); 728 (5); 781 (1); 812—826 (bd., 5); 872 (2); 918 (4); 957 (3); 998—1004 (5); 1044 (4); 1078—1082 (bd., 2); 1109 (2); 1130 (6); 1164 (1); 1196 (2); 1216—1224 (bd., 6); 1288 (5); 1326—1335 (bd., 6); 1383 (12); 1408 (3); 1432—1460 (bd., 15); 1672 (20); 1720 (12); 2872 (10); 2920 (14); 2960 (8).

RÉSUMÉ.

La conversion du méthyl-3-linalol en méthyl-3-citral au moyen du réactif chromique peut être effectuée de plusieurs manières, également satisfaisantes à l'échelle du laboratoire, celle des nérolidols en farnésals également. On obtient principalement, à partir du nérolidol extrait de l'essence de cabreuva, et après purification par l'intermédiaire de la combinaison hydrogénosulfite, un des farnésals isomères, défini par plusieurs dérivés cristallisés et par dégradation en la géranylacétone dont la semicarbazone F. 96—96,5° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 72—73°.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*
Vernier-Genève.

239. Etudes sur les matières végétales volatiles XCII²⁾.

Sur la farnésylidène-acétone

par Yves-René Naves.

(25 VI 49)

Le farnésal étant devenu accessible à des conditions économiques depuis que l'on peut extraire du nérolidol de diverses essences de papilionacées dans lesquelles j'ai découvert sa présence³⁾4), il était possible d'escompter la production technique d'homologues des ionones à partir de cet homologue du citral.

La préparation de la farnésylidène-acétone, homologue de la pseudo-ionone, et sa cyclisation viennent d'être décrites par *Zobrist* et *Schinz*⁵⁾ alors que je rédigeais une communication relative aux mêmes objets. Aussi me bornerai-je à rapporter ci-dessous quelques faits complémentaires de ceux exposés par nos collègues.

¹⁾ Helv. **32**, 1151 (1949).

²⁾ XClc communication: Helv. **32**, 1798 (1949).

³⁾ Helv. **30**, 275; 278 (1947); **31**, 408 (1948).

⁴⁾ Préparation de farnésal par l'action du réactif chromique sur le nérolidol: Helv. **32**, 1798 (1949).

⁵⁾ Helv. **32**, 1192 (1949).

Zobrist et Schinz ont préparé la farnésylidène-acétone en traitant le farnésol par l'isopropylate d'aluminium dans un mélange bouillant d'acétone et de benzène. C'est une application de la réaction d'*Oppenauer*, dont ces auteurs rappellent plusieurs exemples auxquels il faut adjoindre la synthèse de pseudo-irones (méthyl-3-pseudo-ionones), que mes collaborateurs et moi avons réalisée dès 1944¹⁾.

De mon côté, j'ai obtenu la farnésylidène-acétone en faisant réagir le farnésal et l'acétone en milieu alcalin. Le rendement de l'opération est de 60 à 62% (en poids) et les caractères du produit obtenu, résultant de simples distillations, sont très voisins de ceux de la préparation décrite par *Zobrist et Schinz*, qui était purifiée au moyen du réactif P de *Girard et Sandulesco*.

	d_4^{20}	n_D^{20}	$[R]_D$	$\lambda_{\max} (\log. \epsilon)$
Préparation 1	0,9000	1,5274	89,01	293 $m\mu$ (4,42)
Préparation 2	0,9003	1,5291	89,25	
<i>Zobrist et Schinz</i> *)	0,9006	1,5292	89,08	295 $m\mu$ (4,4)

*) Valeurs ramenées à 20°: $\Delta d/\Delta t = 0,0008$; $\Delta n/\Delta t = 0,00042$.

Soumise à l'action de l'acide formique bouillant, la farnésylidène-acétone m'a livré 52,7% (en poids) d'un mélange d' α -bicyclo-farnésylidène-acétone et de β -bicyclo-farnésylidène-acétone. La distillation systématique permet d'obtenir des fractions ne renfermant que quelques centièmes de la seconde, ainsi qu'il résulte de l'étude de l'absorption spectrale. Ces fractions sont des liquides jaune-pâle, dont l'odeur boisée, faible mais tenace, ne rappelle point celle de la violette.

Traitée par l'acide phosphorique à 85%, la farnésylidène-acétone livre 60% (en poids) d'un mélange de cétones bicycliques renfermant proportionnellement plus de constituant β que le produit de la cyclisation «formique».

Tous ces produits ont livré, avec des rendements divers, une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 193—194° qui est vraisemblablement identique à celle décrite par *Zobrist et Schinz*.

	d_4^{20}	n_D^{20}	$[R]_D$	$\log. \epsilon$ (295 $m\mu$)
Ce travail, HCO_2H , fraction α .	0,9703	1,5168	81,11	2,75
Ce travail, HCO_2H , fraction $\alpha + \beta$	0,9749	1,5232	81,57	3,3
Ce travail, PO_4H_3 , fraction $\alpha + \beta$	0,9732	1,5228	81,66	3,2
<i>Zobrist et Schinz</i> , PO_4H_3 . . .	0,9720	1,5200	81,45	3,6

¹⁾ *Naves, Grampoloff et Bachmann, Helv. 30, 1607 (1947); Naves, ibid. 2221.*

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle. *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations analytiques par *G. Reymond*, à l'exception des études spectrales, réalisées avec le concours de *P. Ardizio*.

Les points de fusion sont corrigés. Δn représente $(n_F - n_C) \times 10^4$. Les absorptions ont été déterminées sur des solutions dans l'alcool éthylique 95% à l'aide d'un spectromètre photoélectrique *Beckman* modèle DU.

Farnésal. La préparation utilisée provenait de l'action du réactif chromique sur le nérolidol extrait de l'essence de cabreuva (*Myroxylon fastigiatus* et *M. frondosus* *Allem.*)¹⁾. Cette production de farnésal est donc liée à des mesures de protection légale dont bénéficie *MM. Givaudan & Cie, S.A.*

Le produit brut isolé par distillation à partir des fractions neutres résultant de l'oxydation a été utilisé. Il titrait 94,2% par oximétrie (procédé au chlorhydrate d'hydroxylamine, au virage de l'hélianthine).

Farnésylidène-acétone. 150 g de farnésal brut ont été ajoutés en une heure à la solution bouillante de 13 g d'hydrate de baryte dans 70 cm³ d'eau et 400 cm³ d'acétone. Après 16 heures d'ébullition, le mélange a été acidifié par l'addition d'acide acétique, au virage du tournesol, l'excès d'acétone a été distillé, le produit a été extrait par du benzène et cet extrait a été lavé à neutralité. Il a été obtenu par distillations 60% (opération 1) et 62% (opération 2) (en poids) de farnésylidène-acétone.

Op. 1: $E_{1,8} = 166-168^0$; $d_4^{20} = 0,9000$; $n_C^{20} = 1,52090$; $n_D^{20} = 1,52740$; $n_F^{20} = 1,54317$; $\Delta n = 222,7$; $\Delta n/d = 247,5$; $[R]_D = 89,01$; $E[R]_D = +5,55$; $E\Sigma_D = +2,13^3$.

Op. 2: $E_{2,0} = 170-172^0$; $d_4^{20} = 0,9003$; $n_C^{20} = 1,5223$; $n_D^{20} = 1,52912$; $n_F^{20} = 1,54583$; $\Delta n = 236,0$; $\Delta n/d = 262,0$; $[R]_D = 89,25$; $E[R]_D = +5,79$; $E\Sigma_D = +2,22$.

$C_{18}H_{28}O$ (260,404)	Calculé	C 83,02	H 10,84%
	Trouvé (1)	83,09	10,96%
	Trouvé (2)	82,83	10,95%

Par l'action de la phényl-4-semicarbazide en présence d'un mélange d'alcool et d'acide acétique, on obtient un produit F. 99—99,5⁰ qui est vraisemblablement l'association équimoléculaire de la phényl-semicarbazone et de l'acide acétique, ayant perdu une petite proportion de celui-ci:

$C_{27}H_{39}O_3N_3$	Calculé	C 71,49	H 8,67	N 9,26%
(453,606)	Trouvé	72,63	8,53	9,84%
	Trouvé	72,67	8,87	9,42%

Octahydro-farnésylidène-acétone. 10 g de farnésylidène-acétone ont été hydrogénés au contact de 1 g de nickel de *Raney* et de 20 cm³ d'alcool, dans une gaine de verre pyrex placée dans un autoclave *Aminco* (*American Instrument Co*). L'opération a été commencée sous 100 kg/cm³, à la température du laboratoire, et portée progressivement à 110⁰. Le produit brut de l'hydrogénation, débarrassé du catalyseur et de l'alcool, a été oxydé à 50—55⁰ par le mélange de *Beckmann* préparé à partir de 5 g de dichromate de sodium. La cétone saturée obtenue (6,9 g) a été rectifiée dans un courant de vapeur d'eau à 85—90⁰ sous 30—35 mm et ensuite fractionnée par distillation dans un ballon de *Widmer*:

$E_3 = 158^0$; $d_4^{20} = 0,8374$; $n_C^{20} = 1,44363$; $n_D^{20} = 1,44594$; $n_F^{20} = 1,45155$; $\Delta n = 79,2$; $\Delta n/d = 94,6$; $[R]_D = 85,50$ (calculée = 85,33).

$C_{18}H_{36}O$ (268,468) Calculé C 80,51 H 13,53% Trouvé C 80,37 H 13,49%

La semicarbazone, préparée au moyen d'acétate de semicarbazide et recristallisée dans l'alcool 95%, F. 66—67⁰, comme la préparation obtenue en partant de l'hexahydro-farnésylacétone réalisée par l'hydrogénation de la farnésylacétone résultant de la réaction du nérolidol et de l'acétylacétate de méthyle, et le mélange de ces semicarbazones.

¹⁾ *Helv.* **32**, 1798 (1949).

²⁾ Pseudo-ionone: $\Delta n = 275,2$; $\Delta n/d = 308,0$; $E\Sigma_D = +2,92$.

La phényl-4-semicarbazone, recristallisée dans l'alcool à 95%, se présente sous la forme de feuillets mous, F. 63—64°.

$C_{25}H_{43}ON_3$	Calculé C 74,81	H 10,80	N 10,47%
(401,318)	Trouvé ,, 74,98	,, 10,40	,, 10,36%

La dinitro-2,4-phénylhydrazone, recristallisée dans le méthanol, F. 34—34,5°. Elle est de couleur orangé clair.

$C_{24}H_{40}O_4N_4$	Calculé C 64,25	H 8,99	N 12,49%
(448,592)	Trouvé ,, 64,33	,, 8,80	,, 12,71%

Bicyclo-farnésylidène-acétones.

A. *Cyclisation par l'acide formique.* 40 g de farnésylidène-acétone et 80 g d'acide formique 98% ont été portés deux heures au reflux. Le produit de la réaction a été coulé dans l'eau tiède, neutralisé par l'addition de carbonate de sodium, extrait par l'éther et rectifié dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 85—90° sous 30 mm. Le distillat a été repris dans un ballon surmonté d'une colonne de *Widmer* de 100 mm. Les premières fractions constituaient un produit sensiblement homogène qui a été rectifié à nouveau, donnant 18,4 g:

$E_{2,5} = 150-152^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9703$; $n_D^{20} = 1,51330$; $n_D^{20} = 1,51682$; $n_F^{20} = 1,52537$;
 $\Delta n = 120,7$; $\Delta n/d = 124,4$; $[R]_D = 81,11$; $E[R]_D = +1,11$.

$C_{18}H_{28}O$ (260,404) Calculé C 83,02 H 10,84% Trouvé C 82,88 H 10,88%

Le produit distillant au-dessus (2,7 g) est un mélange des isomères α et β (caractères spectraux, voyez dans l'exposé théorique):

$E_{2,5} = 152-155^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9749$; $n_C^{20} = 1,51902$; $n_D^{20} = 1,52323$; $n_F^{20} = 1,53329$;
 $\Delta n = 142,1$; $\Delta n/d = 145,7$; $[R]_D = 81,57$; $E[R]_D = +1,57$.

$C_{18}H_{28}O$ (260,404) Calculé C 83,02 H 10,84% Trouvé C 82,96 H 10,87%

B. *Cyclisation par l'acide ortho-phosphorique à 85%.* 30 g de farnésylidène-acétone, refroidis à 5—8°, ont été ajoutés, en agitant vivement, à 68,5 g d'acide phosphorique refroidi à la même température. La température s'est élevée à 65° et est ensuite redescendue. Elle a été maintenue durant 2 heures à environ 40°. Le produit a été versé sur de la glace broyée et traité comme ci-dessus. Il a été obtenu 18 g de produit distillé:

$E_{2,5} = 154-156^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9732$; $n_C^{20} = 1,51898$; $n_D^{20} = 1,52280$; $n_F^{20} = 1,53205$;
 $\Delta n = 130,7$; $\Delta n/d = 134,3$; $[R]_D = 81,66$; $E[R]_D = +1,66$.

$C_{18}H_{28}O$ (260,404) Calculé C 83,02 H 10,84% Trouvé C 83,14 H 10,94%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. Les 3 fractions ont donné, avec d'inégales difficultés, la même dinitro-2,4-phénylhydrazone, orangé vif, F. après recristallisations dans l'acétate d'éthyle, à 193—194°.

$C_{24}H_{32}O_4N_4$	Calculé C 65,43	H 7,32	N 12,72%
(440,528)	Trouvé ,, 65,34	,, 7,42	,, 12,80%

RÉSUMÉ.

La publication de travaux de *Zobrist* et *Schinz* concernant la préparation de la farnésylidène-acétone et sa cyclisation m'a amené à décrire quelques faits complémentaires relatifs aux mêmes objets. La farnésylidène-acétone a été obtenue par la condensation de farnésal et d'acétone; elle a été cyclisée soit par l'acide formique, soit par l'acide phosphorique en des mélanges d' α - et de β -bicyclo-farnésylidène-acétones.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*
 Vernier-Genève.