

242. Odeur et constitution II¹⁾.

α - et β -bicyclofarnésal et β -bicyclofarnésol

par M. Stoll et A. Commarmont.

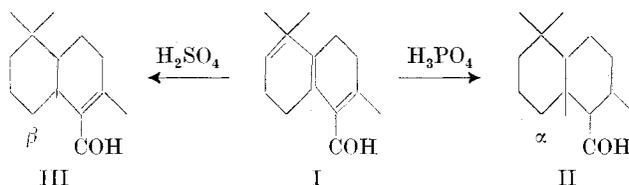
(21 VI 49)

Dans une communication précédente²⁾, nous avons décrit une méthode facile de préparation du farnésal. Elle nous a donné l'idée d'étudier également la cyclisation du farnésal.

La cyclisation du farnésène, du farnésol et du nérolidol a déjà fait l'objet d'une étude de *Ruzicka* et *Capato*³⁾. Elle a donné à ces auteurs des produits mono- et bicycliques du type du bisabolène et du cadinène.

Zobrist et *Schinz*⁴⁾ ont montré toutefois qu'en formant des produits du type tétraméthyl-2,5,5,9-octahydronaphtalénique, les sesquiterpènes, comme les terpènes, peuvent encore se cycliser d'une seconde manière⁵⁾.

En soumettant la semicarbazone du farnésal I à la cyclisation phosphorique, nous avons effectivement obtenu l' α -bicyclofarnésal (II).



La semicarbazone de ce produit fondait à 179—180° et la di-nitro-2,4-phénylhydrazone à 174—174,5°. La constitution a été déterminée par la réfraction moléculaire, la réduction catalytique et le spectre d'absorption dans l'ultraviolet (fig. 1, courbe a). Ce dernier ne montrait aucun maximum caractéristique, ce qui prouve que la double liaison devait se trouver en position α (non conjuguée au groupe carbonyle). L'odeur de ce nouveau produit était nettement camphrée.

A côté du bicyclofarnésal se formait encore une autre substance qui se distinguait par une densité élevée et l'impossibilité de former une semicarbazone. Puisque ce produit s'est révélé différent du β -bi-

¹⁾ Communication I, *Helv.* **21**, 1547 (1938).

²⁾ M. Stoll et A. Commarmont, *Helv.* **32**, 1356 (1949).

³⁾ *Helv.* **8**, 259 (1925).

⁴⁾ *Helv.* **32**, 1192 (1949).

⁵⁾ Voir aussi *Batty*, *Heilbron* et *Jones*, qui ont réussi auparavant la cyclisation analogue d'un déhydrosesquiterpène (*Soc.* **1932**, 1556).

cyclofarnésal, nous supposons qu'il s'agit d'un isomère stérique de l' α -bicyclofarnésal II.

Nous avons cyclisé le farnésal également selon la méthode de *Haarmann et Reimer*¹⁾, avec de l'acide sulfurique. Comme prévu, cette méthode nous a livré le β -bicyclofarnésal (III). Il fond à 48–50°, sa semicarbazone à 226–227° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone à 156–157°. Son spectre d'absorption dans l'ultraviolet montre un fort maximum à la longueur d'ondes 250 m μ (log. ϵ = 4,1; fig. 1, courbe b),

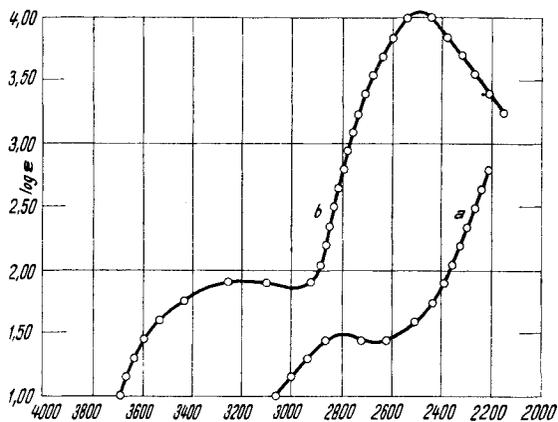


Fig. 1.

a = α -bicyclofarnésal.b = β -bicyclofarnésal.

caractéristique des aldéhydes α , β non saturés. Le β -bicyclofarnésal était aussi accompagné d'une substance isomère, donnant difficilement une semicarbazone, et dont la dinitro-2,4-phénylhydrazone fondait à 150–151° et, en mélange avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone du β -bicyclofarnésal, entre 125 et 145°. La substance en question devait donc être encore un isomère stérique de ce dernier. L'odeur du β -bicyclofarnésal était faible et avait une note de bois de cèdre.

La réduction de ce dernier avec du LiAlH_4 nous a livré le β -bicyclofarnésol F. 86–88°. L'odeur de cet alcool sesquiterpénique était encore plus faible que celle de l'aldéhyde correspondant. La cyclisation avait changé l'odeur du farnésol en une odeur plus boisée.

Partie expérimentale.

(F. non corrigés.)

Le farnésal (I) a été préparé selon notre méthode²⁾.

α -bicyclofarnésal (II).

On a introduit dans l'espace d'une demi-heure 8,6 g de semicarbazone (F. 127°) du farnésal dans 100 cm³ d'acide phosphorique ($d^{15^\circ} = 1,733$) en maintenant tout le

¹⁾ D.R.P. 123.747.

²⁾ *Stoll et Commarmont*, *Helv.* **32**, 1356 (1949).

temps une bonne agitation mécanique. Température 15°; vers la fin de l'introduction a lieu un échauffement à 17°. Après avoir agité le mélange pendant encore 1 heure, on l'a versé sur de la glace. Après extraction à l'éther, on a distillé séparément à la vapeur d'eau l'extrait (~ 2,8 g) et l'acide phosphorique plus les eaux de lavage. A l'extrait, on avait auparavant ajouté 10 g d'anhydride phtalique.

Le traitement de l'extrait donna 1,57 g de distillat extrait à l'éther de pétrole et 0,7 g de résidus extraits à l'éther.

Le traitement des eaux acides donna 1,84 g de distillat et 1,65 g de résidus résineux.

Les 1,57 g ont été distillés. E. 0,1 mm; 1° 84—90°, 0,25 g; 2° (90)—97—101°, 0,5 g; 3° 102—137°, 0,2 g; résidu 0,3 g. Fraction 2: $d_4^{17} = 1,016$, $n_D^{18} = 1,5015$; ne donnait pas de semicarbazone. Les fractions 1° et 2° ont été reprises dans de l'éther de pétrole et lavées à la soude à 1%. La fraction 1° a donné après ce traitement l'analyse suivante:

$C_{15}H_{24}O$ (II) Calculé C 81,76 H 10,98% Trouvé C 81,70 H 10,98%

L'odeur ressemble à celle de l'essence d'eucalyptus. La fraction a été traitée au Se, mais sans succès.

Les 1,84 g provenant de la distillation des eaux acides ont été distillés. E. 0,12 mm: 1° 88—94°, 0,83 g; 2° 98—(102°), 0,45 g; résidu 0,3 g. La fraction 1° avait $d_4^{17,6} = 0,9772$, $n_D^{22,5} = 1,5006$. Les deux fractions donnaient rapidement la même semicarbazone, F. 179—180°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ Calculé C 69,27 H 9,81 N 15,15%
 Trouvé ,, 69,35 ,, 9,76 ,, 15,14%

310,7 mg de cette semicarbazone ont été distillés à la vapeur d'eau en présence de 15 g d'anhydride phtalique dans environ 50 cm³ d'eau. Toute l'opération a été effectuée à l'abri de l'air, en contact avec de l'azote pur. Durée environ 9 heures. Après avoir salé les eaux, le distillat fut extrait à l'éther de pétrole léger, puis distillé: E. 0,1 mm: 95—100°, 200 mg; R 90 mg.

On distilla le produit une seconde fois:

E. 0,15 mm: 100—103°, 180 mg; R 20 mg. $d_4^{21,4} = 0,9651$ $n_D^{20} = 1,4975$.

RM_D Calculé pour $C_{15}H_{24}O$ \bar{I} 66,61 Trouvé 66,68

Spectre d'absorption dans l'ultraviolet. Fig. 1, courbe a).

Réduction catalytique avec PtO₂: 5,770 mg absorbent sous 719 mm de pression et à 21,3° 1,150 cm³ H₂ (0°/760 mm; 1,009 cm³). Absorption calculée pour $C_{15}H_{24}O$ 2 mol. H₂; trouvé 1,72 mol. H₂.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de ce produit: F. 174—174,5°.

β-bicyclofarnésal (III).

22 g de farnésal ont été dissous dans un peu d'éther, puis mélangés à 9,3 g d'aniline fraîchement distillée. Après 15 h, la base de Schiff ainsi préparée a été introduite en ¾ d'heure dans de l'acide sulfurique d'environ 90% fortement refroidi dans un bain d'alcool et de neige carbonique. L'agitation mécanique était lente et le produit formait une pâte très épaisse. Après 1 heure, on versa le produit sur 1 kg de glace. On rinça l'appareil avec de l'éther et de l'eau qui furent réunis à la solution principale et distillés à la vapeur d'eau. (Odeur de bois de cèdre.) Après 1 h., on a arrêté la distillation et extrait du distillat 0,8 g de produit. Dans le ballon restaient beaucoup de résidus solubles dans le toluène. Cette solution fut bien lavée à l'eau, jusqu'à neutralité. Après l'avoir concentrée à 50 cm³, on la dilua progressivement à l'éther de pétrole pour précipiter les résines. Après avoir éliminé 11,3 g de ces dernières, il restait 12,3 g d'huile qui furent distillés. E. 0,15 mm: 1° 98—110°, 2 g; $d_4^{17,8} = 0,9837$. Cette fraction donne rapidement une semicarbazone qui fond après 4 cristallisations dans du méthanol à 220—221°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ Calculé C 69,27 H 9,81 N 15,15%
 Trouvé ,, 69,26 ,, 9,84 ,, 15,27%

280,8 mg de cette semicarbazone pure ont été traités comme on l'a indiqué pour l'hydrolyse de la semicarbazone de l' α -bicyclofarnésal. Le β -bicyclofarnésal ainsi régénéré (180 mg) avait les constantes physiques suivantes: E. 0,1 mm: 105—108°; F. 48—51°. $d_4^{16,8} = 1,006$ $n_D^{18} = 1,5233$.

RM_D Calculé pour C₁₅H₂₄O | 1 66,61 Trouvé 66,90

C₁₅H₂₄O (III) Calculé C 81,76 H 10,98% Trouvé C 81,67 H 11,01%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F 156—157°. Spectre d'absorption dans l'ultraviolet: Fig. 1, courbe b.

Réduction catalytique en présence de PtO₂: 5,556 mg absorbent sous 718 mm de pression et à 21,5° 1,114 cm³ H₂ (0°/760 mm: 0,976 cm³). Pour C₁₅H₂₄O calculé 2 mol. H₂, trouvé: 1,73 mol.

Les 0,8 g de distillat à la vapeur d'eau ont été distillés également. 0,05 mm: 1° 98—106°, 0,5 g; 2° 106—120°, 0,26 g. Fraction 1° $d_4^{18,8} = 0,9709$ $n_D^{18} = 1,5040$.

C₁₅H₂₄O Calculé C 81,76 H 10,98% Trouvé C 81,29 H 10,95%

La semicarbazone se formait difficilement. Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 150—151°.

C₂₁H₂₈O₄N₄ Calculé C 62,98 H 7,05 N 13,99%
Trouvé „ 62,79 „ 6,95 „ 13,84%

β -bicyclofarnésol.

82,5 mg de β -bicyclofarnésal ont été dissous dans 25 cm³ d'éther absolu et réduits avec 200 mg de LiAlH₄. Après 15 min. de chauffage au reflux, on laissa reposer le mélange réactionnel encore 2 heures. Après lavage à l'eau, à l'H₂SO₄, à la soude et de nouveau à l'eau, la solution étherée fut séchée et l'éther distillé. Il restait 80,5 mg qui fondaient brut à 83°. Après 2 cristallisations dans l'éther de pétrole, le produit fondait à 86—88°.

C₁₅H₂₆O Calculé C 81,01 H 11,79% Trouvé C 80,74 H 11,95%

RÉSUMÉ.

On a préparé l' α - et β -bicyclofarnésal et le β -bicyclofarnésol. On a constaté que l'isomère α avait une odeur camphrée et l'isomère β une odeur rappelant un peu le bois de cèdre. Le β -bicyclofarnésol avait perdu l'odeur du farnésol.

Genève, laboratoires de la maison *Firmenich & Cie*
(Successors de *Chuit, Naef & Cie*).