

## 316. Au sujet de la conversion du méthyl-linalol et du nérolidol en méthyl-citral et farnésal

par M. Stoll et A. Commarmont.

(20 IX 49)

Dans un article paru récemment<sup>1)</sup>, M. Y.-R. Naves critique nos travaux<sup>2)</sup> sur la transformation du linalol, du méthyl-linalol et du nérolidol en citral, méthyl-citral et farnésal, d'une manière qui exige une réponse.

M. Naves déclare que notre méthode inclut la caractéristique du brevet russe de Meyer et Karlow<sup>3)</sup>, comme si notre procédé était plus ou moins une copie du procédé russe.

En réalité, nous avons présenté notre procédé comme un développement du procédé de Semmler<sup>4)</sup>, caractérisé par l'emploi de l'acide sulfo-chromique et d'une quantité d'eau égale à 10 fois celle du linalol à oxyder. L'addition d'acide acétique et de benzène nous a permis d'ajuster la solubilité; en outre, nous avons porté la température à 40—50° et introduit l'acide sulfo-chromique peu à peu. Le procédé ainsi modifié donne en une seule opération un rendement de 40,6%, contre 26,5% réalisé par M. Naves, soit une amélioration d'environ 50%.

Il ressort clairement de cette description, corroborée par nos données expérimentales, que nos conditions de travail sont entièrement différentes de celles des auteurs russes.

Parlant ensuite de son procédé à lui, M. Naves affirme «qu'il ne doit rien au procédé breveté par Meyer et Karlow»<sup>5)</sup>. Il invoque comme preuve de ce fait une demande de brevet non publiée. M. Naves prouve ses assertions en se référant à un document inaccessible.

En outre, la demande de brevet citée par M. Naves a été déposée 5 mois après sa première publication<sup>6)</sup> sur le sujet. Mais alors, pourquoi M. Naves avait-il écrit dans cette publication: «Le méthyl-3-linalol a été oxydé par le mélange de Beckmann dans les conditions appliquées à la fabrication du citral à partir du linalol», comme si ce procédé, loin d'être nouveau, était si généralement connu qu'il se passait même de référence?

M. Naves justifie cette «prudente manière d'agir» par «l'intérêt technique des synthèses d'irones»; mais son intérêt technique pour cette synthèse ne s'est manifesté que 5 mois après la publication de la synthèse de l'irone de Schinz-Ruzicka<sup>7)</sup>.

Dans sa critique de notre second travail, M. Naves donne l'impression que la transformation directe du nérolidol en farnésal avec les rendements que nous indiquons est connue de longue date. Pour cela, il cite d'une part des travaux qui ont servi uniquement à caractériser le nérolidol et qui ne comportent aucune indication de rendements, d'autre part des publications dont il altère la portée. C'est ainsi qu'il rappelle l'existence de 5 «brevets déjà anciens» revendiquant la «production industrielle du farnésal». Or, voici le texte de ces revendications (brevets pris par notre Maison):

Brevet suisse 105 710:

Procédé pour la préparation du farnésol, caractérisé par...;

brevet français 578 883:

Procédé pour la préparation synthétique du farnésol, consistant à...;

1) Helv. **32**, 1798 (1949).

2) Helv. **32**, 1354, 1356 (1949).

3) Brevet russe 35 833 du 15 juillet 1933.

4) B. **25**, 1180 (1892).

5) Naves, l. c.

6) Helv. **30**, 1605 (1947).

7) Helv. **30**, 1801 (1947).

brevet allemand 469 555:

Verfahren zur Herstellung von Farnesol, dadurch gekennzeichnet...;

brevet USA 1 663 817:

A process for the manufacture of farnesol, consisting in...;

brevet USA 1 663 818:

A process for the manufacture of farnesol, consisting in....

On voit, d'une part, qu'il s'agit toujours de la même revendication, présentée dans différents pays; d'autre part, qu'elle vise la préparation industrielle du farnésol, non du farnésal. Il est vrai que le brevet français et le brevet allemand font mention du farnésal comme produit intermédiaire dans une variante du procédé, sans citer de rendement, mais le farnésal ne fait en aucun cas l'objet d'une revendication.

Enfin, M. *Naves* dit avoir obtenu en 1946 déjà un rendement en farnésal de 38%. D'après ses données<sup>1)</sup>, à savoir 1,1 g de farnésal obtenu en partant de 5 g d'acétate de nérolidol, le rendement est de 26,5%. Et encore s'agit-il du rendement non par rapport au nérolidol libre, mais par rapport à son acétate.

Nous ne pouvons donc pas considérer la critique de M. *Naves* comme objective.

Pour terminer, notons que nous avons aussi appliqué au nérolidol le procédé de transformation du linalol en citral<sup>2)</sup> en prenant une quantité équimoléculaire de nérolidol, soit 288 g au lieu de 195,3 g. En tenant compte de la remarque<sup>3)</sup> et en travaillant à une température de 45–47°, nous avons obtenu ainsi un rendement de 50% en farnésal purifié à l'hydrogénosulfite de sodium et distillé (pureté 99,4%, déterminée par oximation). Par réduction avec le  $\text{LiAlH}_4$ , on obtient aisément le farnésol sous une forme très pure<sup>4)</sup>.

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

### 317. Échanges isotopiques du fer. I

par Ch. Haenny et G. Rochat.

(20 X 49)

Ces échanges isotopiques<sup>5)</sup> ont été étudiés à l'aide du radio-fer 59 dont la période est de 44 jours. Ce radio-élément a été séparé des autres radio-éléments qu'il peut contenir, en suivant l'une ou l'autre des méthodes précédemment indiquées<sup>6)</sup>. La radio-activité a été mesurée à l'aide d'un compteur à paroi mince, en tenant compte de l'absorption de la radiation  $\beta$  à l'intérieur de l'oxyde ferrique calciné pour la mesure. On s'est rapporté pour cela à une courbe type établie dans des conditions reproduites chaque fois aussi rigoureusement que possible. Il a été facile de déterminer l'erreur que l'on peut introduire

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 1090 (1946).

<sup>2)</sup> Helv. **32**, 1354 (1949).

<sup>3)</sup> Helv. **32**, 1354 (1949), note <sup>8)</sup>.

<sup>4)</sup> La rédaction déclare la discussion close.

<sup>5)</sup> G. Rochat, Thèse, Faculté des Sciences, Lausanne, mai 1948.

<sup>6)</sup> Ch. Haenny, A. Jaccottet et R. Mayer, Helv. **32**, 1406 (1949).