

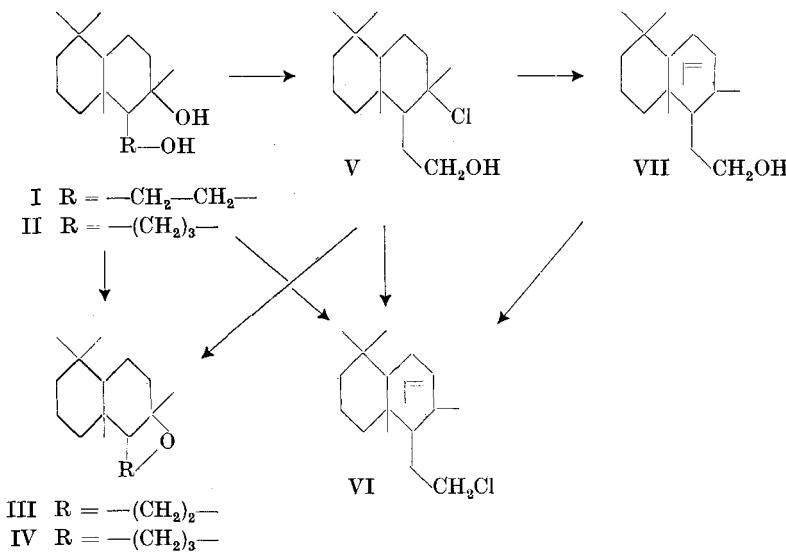
198. Synthèses d'époxydes hydroaromatiques IX¹⁾.

Action du gaz chlorhydrique sur le (tétraméthyl-1,1,6,10-hydroxy-6-décalyl-5)-éthanol

par M. Stoll, M. Hinder et Ed. Palluy.

(29 VI 51)

Nous avons montré, dans des travaux précédents²⁾, que l'acide sulfurique et l'acide β -naphthalène-sulfonique transformaient les glycols I et II en époxydes III et IV avec de bons rendements.



Dans le présent travail, nous étudions l'action du gaz chlorhydrique sur le glycol I. Celle-ci est beaucoup plus complexe. A côté de l'époxyde III, F. 76°, déjà connu, nous trouvons quatre nouvelles substances qui sont: un époxyde, un chloroalcool, un alcool non saturé et enfin un chlorure non saturé. L'époxyde III, F. 76°, n'est plus dès lors le produit principal.

La substitution du groupe hydroxyle tertiaire du glycol I par le chlore forme la chlorhydrine V. De même le second groupe hydroxyle doit aussi être remplacé, au moins partiellement, par du chlore, puisque le produit de réaction contient le chlorure non saturé VI,

¹⁾ Communication VIII, Helv. **34**, 334 (1951).

²⁾ Stoll & Hinder, Helv. **33**, 1251 (1950); Hinder & Stoll, Helv. **34**, 1308 (1951); voir aussi Mme C. Collin-Asselineau, E. Lederer, D. Mercier et Mme Polonsky, Bl. [5] **17**, 720 (1950).

mais le dichlorure dont il émanerait n'a pas pu être isolé, du fait de son instabilité probable. La chlorhydrine V se transforme, elle, par distillation facilement en alcool non saturé VII et probablement en un mélange de deux époxydes III stéréoisomères, donc en les mêmes produits que nous avons trouvés dans le produit de la chloruration du glycol. Dans les deux cas, le nouvel époxyde, F. 60°, est prépondérant. Ceci semble indiquer que le glycol I se transforme en chlorhydrine V avant de se transformer en époxyde et en alcool non saturé VII. Ce dernier alcool est différent de celui préparé par *Stoll & Hinder* (l. c.), ce qui indiquerait, au cas où la double liaison se trouverait à la même place dans les deux substances, qu'elle ne peut pas être entre les deux atomes de carbone tertiaires.

L'action du gaz chlorhydrique sur le glycol est donc accompagnée d'une isomérisation semblable à celle constatée par *Ruzicka, Seidel & Engel*¹⁾ et confirmée par *Lederer & Mercier*²⁾ dans le traitement de la lactone VIII à l'acide bromhydrique alcoolique chaud. Mais dans ce dernier cas, elle est complète, alors que, dans le traitement chlorhydrique à froid, elle reste partielle.

L'odeur du nouvel époxyde III est aussi bien ambrée, quoique moins typiquement que celle de l'époxyde du F. 76°.

Partie expérimentale.

Les F. sont pris avec des thermomètres raccourcis normaux et ne sont pas corrigés. (*Tétraméthyl-1,1,6,10-chloro-6-décalyl-5-éthanol* (V). On a dissous 7 g de glycol I³⁾ dans 100 cm³ d'éther absolu. Après avoir refroidi la solution à 0°, on l'a saturée avec du gaz chlorhydrique. Puis, on l'a laissée reposer à température ordinaire pendant 36 h. On l'a ensuite lavée à l'eau, au carbonate et de nouveau à l'eau et séchée sur du SO₄Na₂. Après avoir distillé l'éther, il restait 7,33 g de produit qui cristallisait. Par cristallisation dans l'acétate d'éthyle, on a séparé 1 g, F. 121—122°, et 0,75 g, F. 112—114°. Après 3 cristallisations dans le même dissolvant, plus un peu d'éther de pétrole, on a obtenu de fines aiguilles fortement agglomérées fondant à 124°.

C ₁₆ H ₂₈ OCl(V)	Calculé C 70,43 (272,85)	H 10,71 Trouvé , 70,62; 70,64	Cl 13,00% ,, 10,46; 10,61
			, 12,37%

Les 5,4 g de liqueurs-mères de la première cristallisation ne cristallisaient plus. *Séparation des liqueurs-mères de la préparation précédente. Époxyde et Iso-époxyde III. Chlorure non saturé VI. Alcool non saturé VII.* Les liqueurs-mères ci-dessus mentionnées (5,4 g) ont été chromatographiées sur 200 g Al₂O₃ (neutre, activité II).

Chromatogramme N° 1.

Fraction N° .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Dissolvant .	éther de pétrole				+ 50% C ₆ H ₆	benzène		éther		éther + alcool		
cm ³	100	150	150	230	240	150	150	150	150	150	150	140
mg subst. . .	125	1873	117	216	1508	108	60	278	33	24	681	40
F. max. . . .	liquide			52°	54°	55°	55°	65°		liquide		

¹⁾ Helv. 25, 621 (1942).

²⁾ Exper. 3, 188 (1947).

³⁾ Hinder & Stoll, Helv. 33, 1308 (1950).

Les fractions 1 à 3, soit 2,115 g, ont été chromatographiées une seconde fois (N° 2) sur 60 g Al_2O_3 (activité I). On a recueilli avec de l'éther de pétrole 3 premières fractions contenant en tout 2,005 g d'une substance liquide, fortement non saturée envers le $\text{C}(\text{NO}_2)_4$. Ces fractions furent distillées: 0,02 torr. 1. 88—92°, 0,9 g (fortement halogéné); $d_4^{17,5} = 1,019$, $n_D^{17} = 1,5180$; 2. 92—100° 0,1 g; 3. 101—104° 1,0 g (fortement halogéné), $d_4^{17} = 1,024$, $n_D^{17} = 1,5180$.

RM_D calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Cl}$ (VI) 76,08; trouvé 75,46

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Cl}$ (VI)	Calculé C 75,40	H 10,68	Cl 13,92%
(fr. 3.)	Trouvé „ 75,50	„ 10,82	„ 14,03%

Les fractions 4 à 9 du chromatogramme I, soit 2,203 g, ont été cristallisées dans du méthanol à 0°; F. 53—54°. 815 mg de ce produit ont alors été chromatographiés (N° 3) sur 25 g Al_2O_3 (activité I). On a obtenu 8 fractions, totalisant 770 mg et qui fondaient toutes à 60°. En mélange avec l'isomère stérique fondant à 76°¹⁾, le F. s'abaissait à < 46°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$ (III) Calculé C 81,29 H 11,94% Trouvé C 81,27 H 11,97% Ne contient ni halogène, ni hydrogène actif et est complètement saturé envers le tétraniméthane.

Pour identifier les fractions 10 à 12 du chromatogramme N° 1, nous avons refait une chloruration sur 10,33 g de glycol I, qui nous a livré, à côté du chloroalcool V, 7,65 g de liqueurs-mères. Par une nouvelle chromatographie (N° 4), nous avons séparé ces dernières en 1290 mg correspondant aux fractions 8 et 9 du chromatogramme N° 1 et 1995 mg correspondant aux fractions 10—12.

Une chromatographie (N° 5) des 1290 mg dans de l'éther de pétrole nous a fourni 215 mg d'époxyde III, F. 75°. Après recristallisation dans du méthanol, le F. ne changea plus. En mélange avec l'époxyde de F. 76° préparé par Stoll & Hinder (l. c.), le F. était de 75—76°. — Les 1995 mg ont également été chromatographiés une seconde fois (N° 6) (éther de pétrole, benzène, éther) et nous ont donné 1300 mg de substance liquide. Par deux distillations, nous en avons tiré 269 mg d'une fraction de cœur qui distillait sous 0,45 torr. entre 175—178°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}$ (VII) Calculé C 81,29 H 11,94 H actif 0,43% Trouvé „ 81,18 „ 11,84 „ „ 0,39%

Allophanate: F. 165°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé C 67,10 H 9,30% Trouvé C 66,60 H 9,6%

Allophanate préparé avec l'alcool non saturé de Stoll & Hinder (l. c.): F. 182°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé C 67,10 H 9,30% Trouvé C 66,93 H 9,24%

Les deux alcools ne sont donc pas identiques.

Scission de l'alcool chloré F. 124 (V) en alcool non saturé VII, époxyde III et ClH. 380 mg de cet alcool ont été chauffés dans un vide de 15 torr., en 10 min., à 165°. A 125°, la formation de ClH a commencé, reconnaissable au bleuissement du papier congo placé dans le tube récepteur. Les résidus pesaient 337 mg. Ils furent chromatographiés (N° 6) sur 10 g Al_2O_3 (activité II).

Chromatogramme N° 6.

Fractions N°	1	2	3	4	5	6	7	8
Solvant . . .	éther de pétr.			+ C_6H_6	C_6H_6	éther	alcool	
cm ³	25	30	40	45	45	50	50	45
mg subst. . .	2	6	4	73	7	4	42	207
F.	liquide			cristallisé			liquide	

¹⁾ Stoll & Hinder, Helv. 33, 1259 (1950).

Les fractions 1 et 8 étaient exemptes d'halogène. Les fractions 3, 4, 5 ont été réunies et cristallisées: F. 53—65° (pas tout à fait clair); en mélange avec l'iso-époxyde, F. 35—65° (pas clair). Semble être un mélange d'iso-époxydes et d'époxydes.

La fraction 8 qui correspond fort probablement à l'alcool non saturé VII n'a pas été étudiée plus à fond.

Traitemen de l'époxyde III par le gaz chlorhydrique. On a traité 3,17 g d'époxyde dissous dans 40 cm³ d'éther de pétrole, pendant 9 h., entre 0 et +5°, avec un lent courant de ClH gazeux. On a ensuite évaporé $\frac{2}{3}$ de l'éther de pétrole sur le bain-marie. Les cristaux formés ont été filtrés et fondaient déjà bruts à 62—64°. Ils contenaient des traces de chlore. Après cristallisation, on a retrouvé la majeure partie de l'époxyde utilisé.

RÉSUMÉ.

On a montré que le gaz chlorhydrique transformait le (tétraméthyl-1,1,6,10-hydroxy-6-décalyl-5)-éthanol en un alcool chloré, un hydrocarbure chloré et deux époxydes stéréoisomères, dont l'un est nouveau.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*

199. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

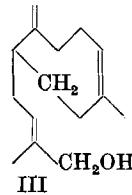
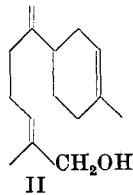
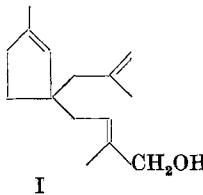
97. Mitteilung.¹⁾

Zur Konstitution des Lanceols

von A. Eschenmoser, J. Schreiber und W. Keller.

(30. VI. 51.)

Der Sesquiterpenalkohol Lanceol C₁₅H₂₄O wurde erstmals 1928 von A. R. Penfold²⁾ aus dem Holzöl von Santalum lanceolatum isoliert und durch A. E. Bradfield, E. M. Francis, A. R. Penfold & J. L. Simonsen³⁾ bearbeitet. Auf Grund von Abbaureultaten, die zum Teil weiter unten angeführt sind, haben diese Autoren für das Lanceol die Konstitution I in Betracht gezogen. Ausgehend von arbeitshypothetischen Annahmen über Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe und auf Grund des bis anhin bekannten Tatsachenmaterials haben wir vermutet, dass dem Lanceol die Strukturformel II zukommt⁴⁾. Diese



¹⁾ 96. Mitteilung, Helv. **34**, 971 (1951).

²⁾ A. R. Penfold, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **62**, 60 (1928).

³⁾ A. E. Bradfield, E. M. Francis, A. R. Penfold & J. L. Simonsen, Soc. **1936**, 1619.

⁴⁾ A. Eschenmoser, Diss. ETH. Zürich, Februar 1951.