

Cyclisation mit BF₃. In eine Lösung von 5 g Keton IX in 30 cm³ abs. Benzol wurde bei 0° während 20 Min. ein Strom von BF₃ eingeleitet. Aufnahme 2,0 g entspr. 12% Überschuss. Die Zersetzung des Komplexes erfolgte mit 25 cm³ 2-n. NaOH. Die Aufarbeitung lieferte 3,6 g rohes Cycloketon. Da dieses noch schwach sauer reagierte, wurde es nochmals mit NaOH geschüttelt. Das so erhaltene Produkt zeigte (ohne Reinigung mit Girard-Reagens): Sdp._{0,15} 83–87°; $d_4^{20} = 0,9308$; $n_D^{20} = 1,5042$; M_D ber. für C₁₄H₂₂O \bar{x} 63,74; gef. 65,65; $EM_D = +1,92$.

3,108 mg Subst. gaben 9,303 mg CO₂ und 2,997 mg H₂O
C₁₄H₂₂O Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,69 H 10,79%

Phenylsemicarbazon, nach 4maligem Umkristallisieren aus CH₃OH: Smp. 171,5°; Misch-Smp. mit einem bei 172° schmelzenden Präparat aus (±)- α -Iron ebenso.

3,714 mg Subst. gaben 10,124 mg CO₂ und 2,864 mg H₂O
C₂₁H₂₉ON₃ Ber. C 74,30 H 8,61% Gef. C 74,39 H 8,63%

Die Analysen und Aufnahmen der UV.-Spektren wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Synthese des Irons beschrieben, welche statt von 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6) von dem isomeren, durch Abbau von Thujon erhältlichen 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) ausgeht.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

96. Produits à odeur de violette.

44^e communication¹⁾.

Synthèse du diméthyl-3,7-méthylène-6-octène-2-al

par M. Stoll et B. Willhalm.

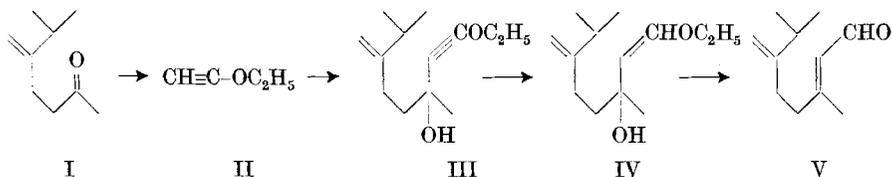
(21 II 52)

Nous avons montré dans un travail précédent²⁾ comment on pouvait transformer la diméthyl-hepténone en ϵ -méthylcitral à l'aide de la méthode d'*Arens & van Dorp*. Dans le présent travail, nous avons étudié la même transformation, en partant de la méthyl-6-méthylène-5-heptanone-2 (I) et aboutissant au diméthyl-3,7-méthylène-

¹⁾ 43^e communication Helv. **35**, 771 (1952).

²⁾ Helv. **33**, 2019 (1950). Entre temps ont paru sur ce même sujet un brevet suisse N° 266 891 et un travail de M. Y. R. Naves, Bl. [5] **18**, 374 (1951). Dans une note, Helv. **34**, 411 (1951), ce dernier revendique la priorité du projet de cette synthèse (1949) et affirme que ce projet a été mené à bonne fin et que ce travail a servi à la demande de brevet suisse N° 49 136 déposée le 28 septembre 1949. Cette demande, qui a abouti au brevet suisse N° 266 891, émane de la Maison *Organon* (Pays-Bas) et revendique une priorité néerlandaise du 20 février 1947.

6-octène-2-al (V). Ce dernier produit constitue une matière première pour la préparation de l'irone¹⁾, au même titre que le méthyl-citral.



Contrairement aux prévisions, cette transformation est accompagnée d'une isomérisation partielle et on obtient, à côté du produit attendu V, une petite quantité de méthylcitral. Ce fait est surprenant, puisque dans la transformation de la même matière première via le méthylène-linalol et l'oxydation chromique²⁾, on n'a pas remarqué une isomérisation analogue³⁾, cela malgré l'emploi d'acide sulfurique en concentration de 7 à 14 %.

En raison de cette isomérisation, qui n'est peut-être pas limitée au méthylcitral, les produits de cette transformation constituent un mélange, dont il est difficile de séparer des individus définis.

Partie expérimentale.

(Les F. sont corrigés.)

A une solution de Grignard préparée avec 2,3 g de Mg activé et 10,9 g CH_3Br dans 100 cm^3 d'éther absolu, on a ajouté une solution de 6,56 g d'éthoxyacétylène⁴⁾ dans 50 cm^3 d'éther absolu. Après une demi-heure d'ébullition au reflux sous une atmosphère d'azote, ce mélange a été refroidi à la glace. On a introduit ensuite en 30 min. une solution de 11,7 g de méthyl-6-méthylène-5-heptanone-2⁵⁾ (I) dans 50 cm^3 d'éther absolu. Pour terminer la réaction, on a chauffé encore 1 $\frac{1}{2}$ h. Après décomposition par addition de 20 g de NH_4Cl dans 100 cm^3 d'eau, on a obtenu 16 g (91 %) de produit de réaction. La réduction partielle a été accomplie par 0,5 g $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ dans 150 cm^3 d'ester acétique. (Le catalyseur avait été préalablement réduit.) Absorption 1,4 l H_2 (19°/824 mm). Après filtration du catalyseur, le produit a été hydrolysé et isomérisé par 5 min. d'agitation avec 15 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10%. Après lavage à neutralité, etc., il restait finalement 13,65 g d'aldéhyde brut. Le tout a été transformé en semicarbazone; on en a obtenu 15,8 g dont 11 g se dissolvaient relativement facilement dans le méthanol et 4,5 g plus difficilement. Cette dernière partie a été séparée par cristallisation en trois fractions: 1° F. 198—201°, 30 mg; 2° F. 189—190°, 123 mg; 3° F. 160—180°, 3,5 g. La fraction 1° est identique à la fraction F. 202—203° de la semicarbazone du ϵ -méthylcitral de Rouvé & Stoll⁶⁾. La fraction 2° a été transformée en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Après 6 cristallisations dans le méthanol, une partie fondait à 145—146°; également identique au dérivé analogue du méthyl-citral.

¹⁾ Thèse de H. Grütter E.P.F. (1950); voir aussi la communication précédente de H. Grütter, R. Helg & H. Schinz, Helv. **35**, 771 (1952).

²⁾ Stoll & Commarmont, Helv. **32**, 1354 (1949).

³⁾ Grütter, l. c.

⁴⁾ Préparé selon Kratzl & Schubert, M. **81**, 988 (1950); Jacobs, Cramer & Hanson, Am. Soc. **64**, 223 (1942) et Heilbron, Jones, Julia & Weedon, Soc. **1949**, 1823.

⁵⁾ Purifié par sa semicarbazone F. 139—140°. Le produit redonne une semicarbazone fondant brute à 139—139,5°.

⁶⁾ Helv. **33**, 2019 (1950).

La fraction 3^o a été partagée en diverses fractions: F. 186–188, 0,4 g, F. 180–181, 0,75 g, F. 169–169,5^o, 1,5 g, et d'autres fractions intermédiaires. La seconde fraction a donné une dinitrophénylhydrazone F. 123–124^o. En mélange avec le produit de *Grütter*, F. 131^o, elle fondait à 125,5–127,5^o. Les deux produits sont donc identiques, bien que le nôtre ne soit pas encore tout à fait pur.

$C_{12}H_{21}ON_3$ (223,312)	Calculé C 64,54	H 9,48	N 18,82%
Semicarb. F. 186–188 ^o	Trouvé „ 64,56	„ 9,42	„ 18,74%
Semicarb. F. 169–169,5 ^o	„ „ 64,39	„ 9,40	„ 18,80%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 123–124^o (à partir de la semicarbazone F. 180–181^o).

$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346,378)	Calculé C 58,94	H 6,41	N 16,18%
	Trouvé „ 58,86	„ 6,49	„ 16,38%

RÉSUMÉ.

En partant de la méthyl-6-méthylène-5-heptanone-2, on a préparé le diméthyl-3,7-méthylène-6-octène-2-al, d'après la méthode de *Arens & van Dorp*.

Genève, laboratoires de la Maison
Firmenich & Cie (Successeurs de Chuit, Naef & Cie).

97. Etude et dosage polarographiques du tryptophane nitré

par D. Monnier et Z. Besso.

(23 II 52)

Généralités. Nous avons entrepris des essais systématiques de nitration du tryptophane en vue de son dosage polarographique. Les phénomènes observés sont très différents selon la concentration de l'acide nitrique, non seulement quant au nombre de groupes NO_2 introduits, mais aussi dans le mécanisme de la réaction.

Les conditions de stabilité des dérivés nitrés obtenus, ainsi que l'effet du pH sur la courbe potentiel-courant, ont aussi été étudiés.

1^o *Appareillage.* Nos déterminations ont été effectuées sur les polarographes Radiomètre POe et *Sargent XXI*. La cathode est constituée d'une électrode à gouttes de mercure, la surface de mercure joue le rôle d'anode.

2^o *Etude de la nitration.* a) *Rôle de la concentration de l'acide nitrique dans l'aspect de la courbe polarographique et la hauteur du saut.* 500 mg de tryptophane sont traités 2 h. au b.-m. avec 20 cm³ d'acide nitrique à diverses concentrations. Après refroidissement, on ajoute de l'hydroxyde de potassium jusqu'au virage de la coloration, du jaune clair au brun-rouge (pH 7). On porte alors la solution au pH 5 par addition d'un tampon (v. p. 779) puis on élimine l'oxygène dissous par un courant d'hydrogène. Les polarogrammes sont obtenus au moyen du Radiomètre, sensibilité 1000. La concentration du tryptophane est de 0,4 g/l.

Conc. de HNO_3	15-m.	7,5-m.	3-m.	1,5-m.	0,3-m.	0,15-m.	0,07-m.
Saut en μa	24,2	22,8	19,2	16,9	12,7	0	0