

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 130° (zweimal aus CH<sub>3</sub>OH).

3,802 mg Subst. gaben 8,395 mg CO<sub>2</sub> und 2,112 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 60,32 H 6,19% Gef. C 60,26 H 6,22%

Cyclisationsversuch mit Keton III. 2,9 g frisch destilliertes Keton III wurden langsam unter Rühren zu 22 g 85-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 0° zugetropft. Darauf rührte man das Gemisch 30 Min. bei 28° weiter. Zur Aufarbeitung versetzte man den Kolbeninhalt bei 0° langsam mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser. Das ausgefällte Produkt wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen. Die Destillation bei 12 mm ergab: 1. 82—100° 0,44 g; 2. 100—124° 0,74 g; 3. Rückstand (Harz) 1,5 g. Die Fraktionen 1 und 2 lieferten bei Behandlung mit *Girard*-Reagens P keine ketonischen Anteile mehr. Der Rückstand wurde mit 20-proz. KOH—CH<sub>3</sub>OH gekocht, um eventuell vorhandene Phosphorsäureester (Anlagerung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> an eine der Doppelbindungen) zu verseifen. Man erhielt aber keine destillierbaren Produkte.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) wurde hergestellt und in 10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) übergeführt. Aus diesem „Apopseudojonon“ liess sich durch Behandlung mit Phosphorsäure unter den üblichen Bedingungen kein cyclisches Isomeres gewinnen, da Zersetzung in Kohlenwasserstoffe und Harze eintrat.

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

## 299. Cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») en acide diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2 par R. Helg<sup>1</sup>) et H. Schinz.

(11 X 52)

*L. Willimann* & *H. Schinz*<sup>2</sup>) ont démontré que la méthyl-10-undécatriène-3,5,9-one-2 («apopseudoionone»), composé assez instable, se prête mal à l'étude de la cyclisation. Pour cette raison, nous avons préparé l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») qui a permis de déterminer de quelle façon les composés de structure «apogéranique» se cyclisent.

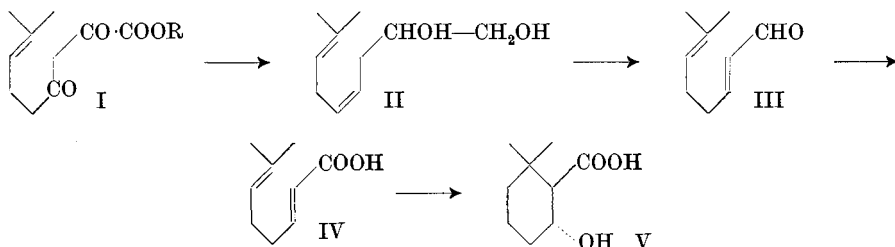
### A. Synthèse et cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque.

Le produit de départ le plus indiqué pour la synthèse de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (IV) serait le méthyl-5-hexène-4-al-1.

<sup>1</sup>) Voir Thèse *R. Helg*, E.P.F., Zurich 1950.

<sup>2</sup>) *Helv.* **35**, 2401 (1952).

Cet aldéhyde étant difficilement accessible<sup>1)</sup>, l'acide IV fut préparé par une voie inhabituelle<sup>2)</sup>:



La condensation de la méthyl-hepténone avec l'ester oxalique produit l'ester méthyl-8-nonène-7-dione-2,4-oïque (I)<sup>3)</sup>. Celui-ci a été réduit avec un grand excès de  $\text{LiAlH}_4$ . Il résulta de cette opération, par perte simultanée d'une molécule d'eau, un glycol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  qui a été considéré comme étant constitué principalement de méthyl-8-nonadiène-4,7-diol-1,2 (II)<sup>4)</sup>. L'oxydation de ce produit par l'acide periodique<sup>5)</sup> fournit le méthyl-7-octadiène-2,6-al-1 (apocitral III)<sup>6)</sup>; semicarbazone F. 168–169°,  $\lambda_{\text{max}}$  264  $\text{m}\mu$ <sup>7)</sup>, ( $\log \epsilon = 4,9$ ); dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 116,5°. L'oxydation de l'aldéhyde III par l'oxyde d'argent conduit à l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide apogéranique IV), dont les constantes physiques sont:  $d_4^{20} = 0,9631$ ;  $n_D^{20} = 1,4783$ . Le spectre UV. indique  $\lambda_{\text{max}}$  218  $\text{m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,9$ . La forme stérique est inconnue; il s'agit probablement d'un mélange cis-trans. Le sel de benzyl-isothio-urée fond à 153°.

La cyclisation de l'acide IV fut faite à l'aide du mélange d'acide formique et d'acide sulfurique concentré selon *K. Bernhauer & K. Forster*<sup>8)</sup>, dans les conditions provoquant la cyclisation de l'acide géranique. L'acide apogéranique est cyclisé presque quantitativement avec addition simultanée d'une molécule d'eau et forme l'acide diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2. Comme il est démontré plus loin, cet hydroxy-acide de F. 161° possède la forme trans (V).

<sup>1)</sup> Voir Thèse *H. Grütter*, EPF, Zurich 1949.

<sup>2)</sup> Entretiens *M. D. Suffer, R. A. Stewart & G. L. Smith* ont décrit la préparation de l'hydroxy-3-naphtaldéhyde-2 à partir de l'éthoxalyl-3-tétralone-2 par une méthode analogue, *Am. Soc.* **74**, 1556 (1952).

<sup>3)</sup> *H. Schinz & M. Hinder*, *Helv.* **30**, 1349 (1947).

<sup>4)</sup> Il n'a pas été établi si le glycol II était insaturé en  $\beta, \gamma$  ou en  $\alpha, \beta$ . En admettant la validité de la règle de *A. St. Pfan & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **15**, 1250 (1932) également pour la déshydratation des diols-1,3 sec.-sec., la position  $\beta, \gamma$  de la double liaison est la plus probable.

<sup>5)</sup> *Organic Reactions* II, 341 (1944).

<sup>6)</sup> L'oxydation periodique est donc accompagnée d'une migration de la liaison éthylénique de  $\beta, \gamma$  en  $\alpha, \beta$ .

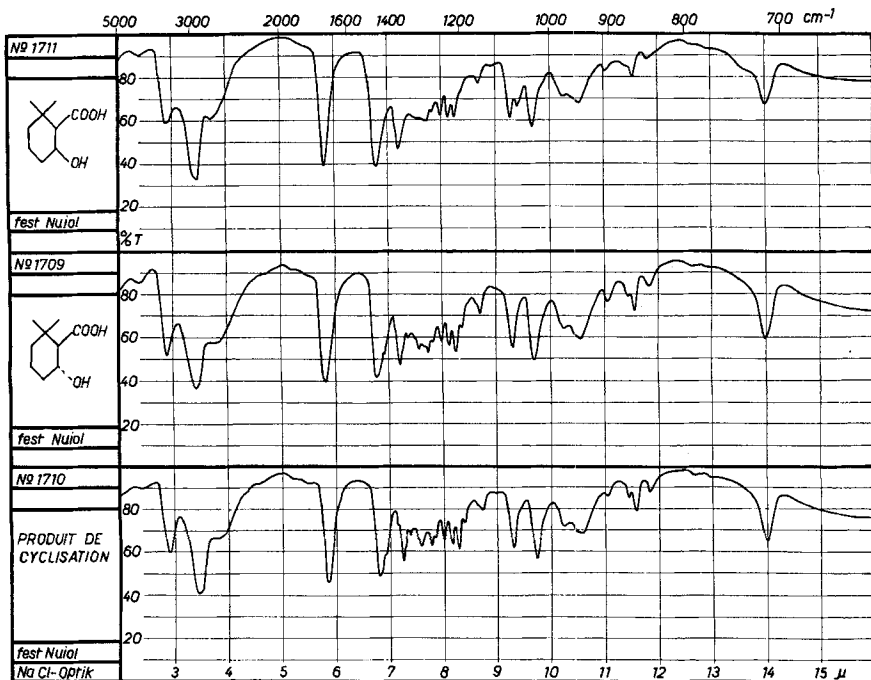
<sup>7)</sup> Absorption typique pour la semicarbazone d'un composé à fonction carbonyle, insaturé en  $\alpha, \beta$ .

<sup>8)</sup> *J. pr.* **147**, 199 (1936); voir aussi *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, *Helv.* **33**, 1313 (1950).

Ce résultat inattendu, dû à l'absence du groupe méthyle en position  $\beta$  du groupe COOH, mérite d'être relevé, car la formation de produits cycliques hydratés n'avait encore jamais été observée dans nos essais de cyclisation<sup>1)</sup>.

B. Synthèse des acides *cis*- et *trans*-diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2.

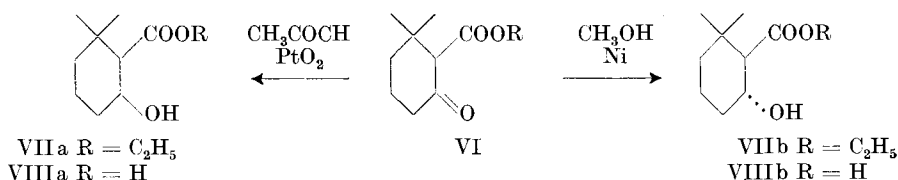
Afin d'identifier l'hydroxy-acide issu de la cyclisation de l'acide apogéranique, les acides *cis*- et *trans*-diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2 (VIII) ont été préparés par réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3 (VI)<sup>2)</sup> et saponification subséquente de l'hydroxy-ester VII obtenu. La réduction fut effectuée d'une part dans l'acide acétique glacial en présence d'oxyde de platine et d'autre part en milieu méthanolique avec le nickel de *Raney* comme catalyseur. Les hydroxy-esters (a) et (b) obtenus qui présentent pratiquement les mêmes données physiques



<sup>1)</sup> Selon les conceptions de la théorie électronique<sup>1)</sup>, la stabilisation du stade intermédiaire de la cyclisation (cation carbénium ou complexe  $\pi$ ) s'effectue dans le présent cas par addition primaire d'un reste formyle, alors que chez les véritables composés terpéniques, pourvus du groupe méthyle en question, elle se fait par perte d'un proton.

<sup>2)</sup> Préparation du céto-ester selon les indications de U. Steiner & B. Willhalm, *Helv.* 35, 1752 (1952); pli cacheté du 11. IV. 49.

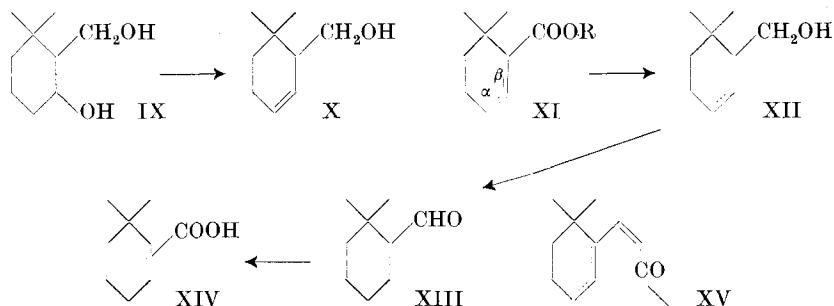
différent néanmoins l'un de l'autre: (a) donne surtout un allophanate F. 169–170°, alors que celui de (b) fond en majeure partie à 143–144°.



En nous fondant sur les travaux de *G. Vavon & J. Elurer*<sup>1)</sup> ainsi que sur ceux de *M. Godchot & Mlle G. Cauquil*<sup>2)</sup> dans la série des méthylcyclohexanones (règle d'*Auwers & Skita*), nous avons admis dans le premier cas la forme cis, dans le second la forme trans. Les hydroxy-acides obtenus à partir de leurs esters montraient F. 103° et 161°, le second des deux produits n'étant peut-être pas tout à fait pur. L'acide trans de F. 161° est identique au produit engendré par l'acide apogéranique, comme il a été prouvé par le F. du mélange et les spectres IR. (voir figures).

### C. De quelques autres composés de structure apo-cyclogéranique.

Après la préparation des acides  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ , $\beta$ -dihydro-apo-cyclogéraniques, celle des composés apo-cyclogéraniques normaux, c.-à-d. non hydratés fut entreprise<sup>3)</sup>.



La réduction du céto-ester VI par LiAlH<sub>4</sub> donne naissance au diol IX dont le diacétate perd difficilement une molécule d'acide acétique par pyrolyse. Le monoacétate primaire résultant fournit par saponification l' $\alpha$ -apo-cyclogéranol X<sup>4)</sup>, dont l'allophanate fond à 157–158°.

La déshydratation de l'hydroxy-ester VII (réduction en milieu acétique) par le mélange de chlorure de thionyle et de pyridine est plus aisée; à partir de l'ester insaturé XI ainsi formé et qui renferme

<sup>1)</sup> Bl. [4] 45, 754, 765 (1929).

<sup>2)</sup> C. r. 190, 642 (1930).

<sup>3)</sup> *J. D. Chanley*, Am. Soc. 70, 244 (1948), décrit un représentant de cette série, le diméthyl-1,1-acétyl-2-cyclohexène-2, obtenu par transposition du diméthyl-1,1-éthynyl-2-hydroxy-2-cyclohexane. Plus tard, *J. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood & B. C. L. Weedon*, Soc. 1949, 2028, ont préparé le  $\beta$ -apo-ionone par hydrogénation partielle de la cétone acétylénique correspondante.

<sup>4)</sup> Voir p. 2407, note 4; la forme  $\alpha$  est en outre prouvée par le spectre UV. de l'allophanate.

probablement une certaine quantité d'isomère  $\alpha^1$ ), on obtient après réduction par  $\text{LiAlH}_4$  l'apo-cyclogéranol XII, lui aussi un mélange des formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Celui-ci conduit par oxydation selon *A. Lauchenauer & H. Schinz*<sup>2)</sup> à l'apo-cyclocitral XIII, apparemment plus riche en forme  $\beta$  que l'alcool XII; semicarbazone F. 204–205°,  $\lambda_{\text{max}}$  264 m $\mu$ , ( $\log \varepsilon = 4,35$ )<sup>3)</sup>; dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 183°. L'aldéhyde s'oxyde facilement à l'air en acide correspondant XIV de F. 140–141°, qui présente la forme  $\beta$  pratiquement pure.

A partir de XIII, nous avons tenté la préparation de l'apo-ionone XV<sup>4)</sup>, mais il n'a pas été possible de l'obtenir: dans tous nos essais de condensation avec l'acétone<sup>5)</sup> – exécutés en présence d'éthylate, d'hydrure ou d'amidure de sodium, d'isopropylate d'aluminium, d'eau de baryte – l'aldéhyde de départ a été récupéré ou résinifié.

Nous remercions la Maison *Chuit, Naej & Cie, Firmenich & Cie, Scers*, Genève, d'avoir bien voulu encourager ce travail.

### Partie expérimentale<sup>6)</sup>.

#### A. Synthèse et cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque.

*Méthyl-8-nonadiène-4,7-diol-1,2 (II)*. Dans un ballon se trouvent 5,0 g de  $\text{LiAlH}_4$  en suspension dans 350 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. En agitant, on ajoute lentement 20,0 g d'ester méthyl-8-nonène-7-dione-2,4-oïque (I)<sup>7)</sup> en solution dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther. L'opération (1 h.) est conduite de telle sorte que l'éther demeure en légère ébullition. On chauffe ensuite 2 h. 30 à reflux pour achever la réaction. Le ballon est alors refroidi à  $-15^\circ$  et l'excès de réactif est détruit par quelques cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. On verse le tout sur de l'HCl 2-n. refroidi et décante la phase aqueuse qui est extraite à fond par de l'éther. La solution étherée est lavée par de l'eau. On obtient à la distillation: 1. 120–125° (11 mm) 1,0 g; 2. 98–101° (0,01 mm) 10,3 g. La fraction 2 donne une fraction intermédiaire ayant pour constantes:  $d_4^{19} = 0,9788$ ;  $n_D^{19} = 1,4798$ ;  $\text{RM}_D$  calculée pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$   $\overline{12}$  50,49; trouvée 49,51.

3,753 mg subst. ont donné 9,719 mg  $\text{CO}_2$  et 3,539 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Calculé C 70,54 H 10,66% Trouvé C 70,67 H 10,55%

*Méthyl-7-octadiène-2,6-al-1 (III)*. 82 cm<sup>3</sup> d' $\text{HIO}_4$  0,52-m. sont ajoutés à 7,7 g de diol II en solution dans 50 cm<sup>3</sup> de  $\text{CH}_3\text{OH}$  contenus dans un flacon. Le liquide s'échauffe jusqu'à 35°. On laisse reposer 6 h. à l'abri de la lumière, le flacon étant bouché. On verse ensuite dans une ampoule à décanter contenant de la glace et de l'éther de pétrole. La solution d'éther de pétrole est secouée successivement avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La distillation donne 2,6 g d'apocitral III,  $\text{Eb}_{12}$  82–84°.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: aiguilles rouges, F. 116,5° (cristallisées 2 fois dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

3,724 mg subst. ont donné 7,711 mg  $\text{CO}_2$  et 1,903 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 56,59 H 5,70% Trouvé C 56,51 H 5,72%

<sup>1)</sup> Voir chapitre sur la déshydratation des  $\beta$ -hydroxy-esters dans «Organic Reactions», I, 11 (1942).

<sup>2)</sup> Helv. **32**, 1265 (1949).

<sup>3)</sup> C'est donc le dérivé de la forme  $\beta$ .

<sup>4)</sup> Cétone préparée selon une autre méthode par *Heilbron, Jones, Toogood & Weedon*, voir p. 2409, note 3.

<sup>5)</sup> Condensation du cyclocitral avec l'acétone, *H. Köster*, B. **77**, 559 (1944); les aldéhydes  $\alpha$  et  $\beta$  purs conduisent tous deux à des mélanges identiques d' $\alpha$  et de  $\beta$ -ionone; le même phénomène a été observé chez les irones, *H. Favre & H. Schinz*, Helv. **35**, 1627 (1952).

<sup>6)</sup> Les F. ont été déterminés dans un bloc de cuivre et ne sont pas corrigés.

<sup>7)</sup> Préparé selon *H. Schinz & M. Hinder*, Helv. **30**, 1349 (1947).

Semicarbazone: F. 168—169° (recristallisée dans CH<sub>3</sub>OH);  $\lambda_{\max}$  264 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,9.

3,730 mg subst. ont donné 8,425 mg CO<sub>2</sub> et 2,891 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Calculé C 61,51 H 8,78% Trouvé C 61,64 H 8,67%

*Acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (IV)*. 2,2 g d'apocitral III, 5,4 g d'Ag<sub>2</sub>O en suspension dans 12 cm<sup>3</sup> d'eau et 1,2 cm<sup>3</sup> de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sont refroidis à 0°. 2,4 g de NaOH en solution dans 4,8 cm<sup>3</sup> d'eau sont ajoutés lentement, par petites portions. Le mélange est secoué pendant 2 jours: l'intérieur du récipient se couvre d'un miroir d'Ag. On filtre ensuite, lave abondamment le précipité d'Ag à l'eau chaude, acidifie le filtrat avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-n. et extrait par de l'éther. On reprend par NaOH 2-n., élimine les parties neutres par décantation et acidifie à nouveau la solution aqueuse. On extrait l'acide par de l'éther et le distille (1,25 g). Fraction d'analyse: Eb.<sub>0,1</sub> 100—101°;  $d_4^{20}$  = 0,9631;  $n_D^{20}$  = 1,4783; RM<sub>D</sub> calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>  $\sqrt{2}$  44,36; trouvée 45,33; EM<sub>D</sub> = + 0,97.

3,506 mg subst. ont donné 8,984 mg CO<sub>2</sub> et 2,857 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 70,10 H 9,15% Trouvé C 69,93 H 9,12%

Spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  218 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,9.

Sel de benzyl-isothio-urée: F. 153° (recristallisé dans CH<sub>3</sub>OH).

3,665 mg subst. ont donné 8,548 mg CO<sub>2</sub> et 2,501 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Calculé C 63,72 H 7,55% Trouvé C 63,65 H 7,64%

*Cyclisation de l'acide IV*. On ajoute à 1,10 g d'acide apogérannique IV un mélange de 2,04 cm<sup>3</sup> d'HCOOH (98—100%) et de 0,12 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Après un faible échauffement, le liquide passe lentement au brun-rouge. On le laisse reposer jusqu'au lendemain à température ambiante. On évapore alors l'HCOOH sous vide, prend par NaOH 2-n. en présence d'éther pour séparer la partie neutre (0,05 g). La solution aqueuse est acidifiée par HCl 1:1 à froid (congo) et extraite par de l'éther. La distillation donne 880 mg de solide, Eb.<sub>0,1</sub> env. 124°. Recristallisé dans l'eau contenant un peu de CH<sub>3</sub>OH, le produit présente immédiatement F. 161°. Pour l'analyse, il est sublimé (90°/0,01 mm).

3,770 mg subst. ont donné 8,672 mg CO<sub>2</sub> et 3,188 mg H<sub>2</sub>O

7,125 mg subst. ont donné 1,990 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (21°; 728 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 62,76 H 9,36 2 «H» 1,18%  
Trouvé ,, 62,78 ,, 9,46 «H» 1,12%

Spectre IR. voir fig.

## B. Synthèse des acides cis et trans diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2.

*Réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carbéthoxyl-2-cyclohexanone-3 (VI) en milieu acétique*. 3,96 g de céto-ester VI sont dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique glacial et hydrogénés en présence de 120 mg de PtO<sub>2</sub>. Absorption 1 mol. d'H<sub>2</sub>. L'acide acétique est évaporé sous vide et le résidu distillé. On obtient 3,85 g d'hydroxy-ester VII (a); Eb.<sub>0,04</sub> 79—80°;  $d_4^{19}$  = 1,0312;  $n_D^{19}$  = 1,4644; RM<sub>D</sub> calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 53,98; trouvée 53,63.

3,895 mg subst. ont donné 9,380 mg CO<sub>2</sub> et 3,452 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 65,97 H 10,07% Trouvé C 65,72 H 9,92%

Allophanate (cis): F. 169—170° (recristallisé 2 fois dans CH<sub>3</sub>OH).

3,780 mg subst. ont donné 7,556 mg CO<sub>2</sub> et 2,605 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 54,53 H 7,75 Trouvé C 54,55 H 7,71%

Des liqueurs-mères, on isole une faible quantité de la forme trans, F. 143—144°.

*Saponification de l'hydroxy-ester VII (a)*. 800 mg d'ester sont saponifiés dans 1,4 cm<sup>3</sup> de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH contenant en solution 350 mg de KOH (4 h. de chauffage à reflux). L'alcool est ensuite distillé sous vide. Le résidu étendu avec de l'eau est repris par de l'éther: on ne trouve pas de neutres. La solution aqueuse est acidifiée par HCl et extraite par l'éther. La distillation donne 500 mg de produit solide VIII (a), F. 149°, après cristallisation dans CH<sub>3</sub>OH fortement aqueux et sublimation (80°/0,01 mm). L'essai de mélange avec l'hydroxy-acide de la cyclisation provoque un abaissement du F. (F. 129°).

3,684 mg subst. ont donné 8,466 mg CO<sub>2</sub> et 3,086 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 62,76 H 9,36% Trouvé C 62,71 H 9,37%

Il s'agit d'un mélange des formes *cis* et *trans*. Par recristallisations dans l'éther de pétrole-cyclohexane, il a été isolé, à côté d'une faible quantité d'hydroxy-acide *trans* (F. 161°, sans dépression avec celui de la cyclisation), la forme *cis* dont une fraction, purifiée par sublimation, a été analysée; F. 103°. Spectre IR. voir fig.

3,800 mg subst. ont donné 8,722 mg CO<sub>2</sub> et 3,148 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 62,76 H 9,36 Trouvé C 62,64 H 9,27%

*Réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3 (VI) en milieu méthanolique.* 19,8 g de céto-ester VI, en solution dans 40 cm<sup>3</sup> de CH<sub>3</sub>OH, sont hydrogénés en présence de 1 g de Ni de Raney. Absorption: 1 mol. d'H<sub>2</sub>. On obtient 19,4 g d'hydroxy-ester VII (b), Eb.<sub>0,1</sub> 86—87°. Fraction d'analyse:  $d_4^{21} = 1,0313$ ;  $n_D^{21} = 1,4638$ ; R<sub>M</sub>D calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> 53,98; trouvée 53,46.

Allophanate (*trans*): F. 143—144° (recristallisé 8 fois dans CH<sub>3</sub>OH).

3,756 mg subst. ont donné 7,515 mg CO<sub>2</sub> et 2,604 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 54,53 H 7,75% Trouvé C 54,60 H 7,75%

Dans les liqueurs-mères, la forme *cis*, F. 169—170°, a été trouvée.

*Saponification de l'hydroxy-ester VII (b).* 2,0 g d'ester sont saponifiés à reflux (3 h.) par une solution de 10 cm<sup>3</sup> de KOH—CH<sub>3</sub>OH à 25%. On obtient 1,65 g d'acide VIII (b) distillé qui se solidifie instantanément. Il est recristallisé (éther de pétrole-cyclohexane) jusqu'à constance du F. (161—162°). Pour l'analyse, l'acide est sublimé.

3,582 mg subst. ont donné 8,264 mg CO<sub>2</sub> et 3,004 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 62,76 H 9,36% Trouvé C 62,83 H 9,38%

Il ne provoque pas de dépression du F. à l'essai de mélange avec l'acide de la cyclisation; son spectre IR. est identique à celui de ce dernier (voir fig.).

Une fraction ayant la forme *cis* (F. 103°) a été séparée des liqueurs-mères.

### C. De quelques autres composés de structure apo-cyclogéranique.

#### *α-Apo-cyclogéranol (X).*

*Réduction du céto-ester VI par LiAlH<sub>4</sub>.* 10,0 g de céto-ester en solution dans 70 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre sont réduits par 2,06 g de LiAlH<sub>4</sub> en suspension dans 70 cm<sup>3</sup> d'éther. La réaction est achevée par chauffage à reflux pendant 3 h. Le complexe est décomposé par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-n. glacé. La distillation donne 6,1 g de diol IX, Eb.<sub>0,15</sub> 108—110°, à côté de 1,9 g de têtes. La fraction principale cristallise partiellement après quelques jours (température ambiante). Après 3 recristallisations dans le benzène, le produit fond à 85,5°.

3,672 mg subst. ont donné 9,190 mg CO<sub>2</sub> et 3,785 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Calculé 68,31 H 11,47% Trouvé C 68,30 H 11,53%

Le filtrat (1,0 g) est constitué par du diol impur (fraction intermédiaire trouvé C 69,14, H 11,31%).

*Déshydratation du diol IX.* 3,85 g du diol solide sont chauffés à 140—150° dans un Vigreux avec 10 g d'anhydride acétique et quelques gouttes de pyridine (6 h.). Le diacétate obtenu (5,6 g, Eb.<sub>11</sub> 142—144°) est chauffé à 300—330°/700 mm: il reste inchangé. Pyrolyse à 450—500°: après élimination par NaOH 2-n. de l'acide acétique libéré, le produit est distillé sous 11 mm: 1. 50—97° 1,2 g, têtes; 2. 98—100° 0,5 g, mono-acétate; 3. 100—145°, diacétate inchangé avec peu de mono-acétate. La fraction 2 est saponifiée dans 3 cm<sup>3</sup> de KOH—CH<sub>3</sub>OH à 10% (30 min. à reflux). L'alcool obtenu est distillé (300 mg).

Allophanate: F. 157—158° (recristallisé dans CH<sub>3</sub>OH). Spectre UV.: aucune absorption entre 220 et 400 mμ: l'alcool est donc insaturé en β,γ.

3,739 mg subst. ont donné 8,005 mg CO<sub>2</sub> et 2,710 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 58,39 H 8,02% Trouvé C 58,43 H 8,11%

#### *β-Apo-cyclocitral (XIII) et acide β-apo-cyclogéranique (XIV).*

*Déshydratation de l'hydroxy-ester VII cis.* 43 g d'hydroxy-ester VII (a) en solution dans 30 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> sont ajoutés goutte à goutte à un mélange refroidi à 0° de 28,6 g (1,1 mol.) de SOCl<sub>2</sub>, 58 g (3,3 mol.) de pyridine et 30 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> (distillé sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

On introduit encore 40 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> et on laisse reposer 30 min. à température ambiante. Le ballon est ensuite chauffé lentement jusqu'à 120° avec distillation du CHCl<sub>3</sub>. Il se forme deux couches, dont l'inférieure se prend en masse. Le tout est versé dans de l'eau et extrait par de l'éther. La pyridine est éliminée par des lavages à l'eau et à l'HCl. On obtient 30 g d'ester déshydraté XI, Eb.<sub>11</sub> 94–100°.

*Réduction de l'ester XI par LiAlH<sub>4</sub>*. On réduit l'ester apo-cyclogéranique XI (27,6 g dans 70 cm<sup>3</sup> d'éther) par LiAlH<sub>4</sub> (3,2 g en suspension dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther) selon la technique habituelle. On obtient 20,8 g d'apo-cyclogéranol XII, Eb.<sub>13</sub> 90–94°.

Allophanate: F. 163° (recristallisé dans CH<sub>3</sub>OH). Spectre UV.: absorption entre 220 mμ (log ε = 2,94) et 370 mμ (log ε = 1,84) avec plusieurs inflexions: il s'agit d'un mélange riche en forme β.

3,640 mg subst. ont donné 7,809 mg CO<sub>2</sub> et 2,637 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Calculé C 58,39 H 8,02% Trouvé C 58,55 H 8,11%

*Oxydation de l'alcool XII en aldéhyde XIII*. 8,70 g d'apo-cyclogéranol (mélanges des formes α et β) sont chauffés avec 3,75 g d'isopropylate d'Al<sup>1</sup>) (ballon de Vigreux avec une colonne isolée mesurant 10 cm). Après 45 min. à 70–100° sous 12 mm, l'alcool isopropylique ayant été chassé, on ajoute en une portion 11,6 g d'aldéhyde anisique fraîchement distillé; le ballon est aussitôt chauffé de telle sorte que l'apo-cyclocitral XIII distille rapidement. La rectification de celui-ci donne 6,0 g, Eb.<sub>12</sub> 86–96°.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: aiguilles rouges F. 183° (recristallisées 4 fois dans CHCl<sub>3</sub>). Dans les liqueurs-mères, le dérivé α jaune clair a été observé.

3,760 mg subst. ont donné 7,808 mg CO<sub>2</sub> et 1,911 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 56,59 H 5,70% Trouvé C 56,67 H 5,69%

Semicarbazone: F. 204–205° (recristallisée 4 fois dans CH<sub>3</sub>OH–CHCl<sub>3</sub>). Spectre UV.: λ<sub>max</sub> 264 mμ, log ε = 4,35.

3,720 mg subst. ont donné 8,381 mg CO<sub>2</sub> et 2,882 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Calculé C 61,51 H 8,78% Trouvé C 61,48 H 8,67%

*Acide apo-cyclogéranique (XIV)*. L'oxygène de l'air, à température ambiante, oxyde l'aldéhyde XIII en acide correspondant XIV. Ce dernier est purifiable par sublimation (70°/0,01 mm). Il fond à 140–141°.

3,740 mg subst. ont donné 9,590 mg CO<sub>2</sub> et 3,070 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 70,10 H 9,15% Trouvé C 69,97 H 9,20%

Les analyses ont été faites par M. W. Manser au laboratoire de micro-analyse de l'E.P.F.

Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. O. Häfziger à l'aide d'un appareil de Beckman, et les spectres IR. par M. Hs. H. Günthard dans un spectrophotomètre Baird.

#### RÉSUMÉ.

A. L'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide apo-géranique) est préparé. Sa cyclisation fournit l'acide trans diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2 qui est l'hydrate de l'acide apo-cyclogéranique attendu.

B. Les esters et acides cis- et trans-diméthyl-cyclohexanol-3-carboxylique-2 sont préparés à partir de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3.

C. L'apo-cyclogéranol, l'apo-cyclocitral et l'acide apocyclogéranique sont préparés sous forme d'isomères purs ou de mélanges d'isomères.

Laboratoire de chimie organique  
de l'École Polytechnique Fédérale, Zurich.

<sup>1</sup>) Méthode de Lauchenauer & Schinz, Helv. 32, 1265 (1949).