

Les deux colorants azoïques obtenus, le premier en copulant avec du naphтол l'amine VI diazotée et le second en copulant le sel de diazonium qui a subi une oxydation, donnent les résultats suivants:

$C_{38}H_{26}O_2N_4$	Calculé C 79,97	H 4,59	N 9,82%
	Trouvé „ 79,88	„ 4,33	„ 10,00%
$C_{38}H_{26}O_3N_4$	Calculé C 77,80	H 4,47	N 9,52%
	Trouvé „ 77,73	„ 4,35	„ 9,40%

#### RÉSUMÉ.

On met au point les réactions du corps *Dessoulavy* avec le gaz ammoniac, la pyridine et l'aniline. Les résultats obtenus ne concordent pas toujours avec des essais faits antérieurement de différents côtés. La connaissance exacte de la constitution du corps *Dessoulavy* a permis d'attribuer de nouvelles formules aux dérivés obtenus par l'action de l'aniline sur ce corps, les résultats d'analyses ne permettant pas à eux seuls d'éclaircir leur constitution.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

### 89. Sur la constitution de l'ambratriène<sup>1)</sup>

par P. Dietrich, E. Lederer et D. Mercier.

(2 III 54)

La déshydratation de l'ambréine (I), triterpène tricyclique de l'ambre gris, conduit à l'ambratriène (IIa ou IIb)<sup>2)3)</sup>. A l'hydrogénation catalytique cet hydrocarbure n'absorbe que deux molécules d'hydrogène et donne le tétrahydro-ambratriène (IVa ou IVb). Etant donné que les deux doubles liaisons de l'ambréine (I) sont facilement hydrogénables, la double liaison inerte de l'ambratriène est celle formée par déshydratation de l'ambréine. L'inertie à l'hydrogénation de cette double liaison semble indiquer qu'elle est tétrasubstituée (comme dans IVa).

Dans leur mémoire sur une synthèse partielle de l'ambratriène, *Dürst, Jeger & Ruzicka*<sup>4)</sup> attribuent à cet hydrocarbure la formule IIb et envisagent d'en fournir la preuve dans un mémoire à venir. Pour la synthèse de l'ambratriène les auteurs zurichois se servent d'un acide  $C_{17}H_{28}O_2$ , F. 122–123°, obtenu par *Ruzicka & Lardon*<sup>2)</sup> à partir de l'ambréinolide (III); ils proposent la formule Vb pour cet acide.

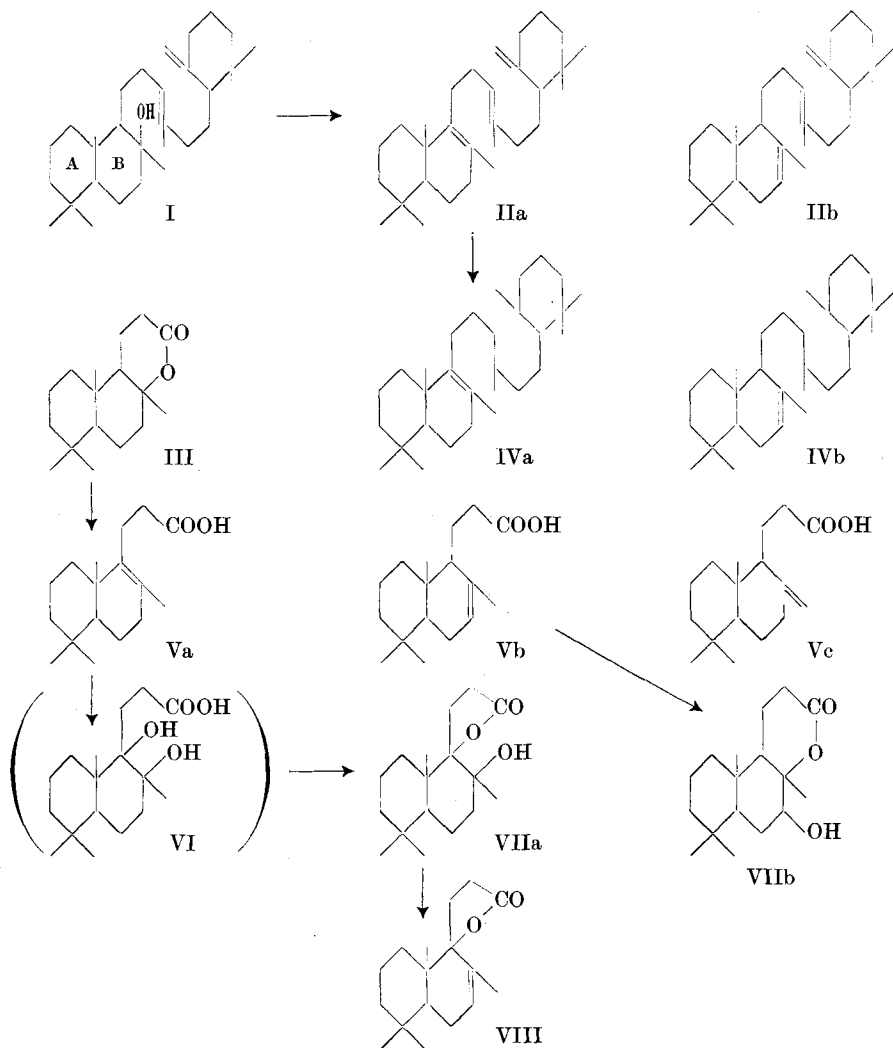
<sup>1)</sup> 18e communication sur la chimie de l'ambre gris; 17e communication: *R. E. Wolff*, C. r. **238**, 1041 (1954).

<sup>2)</sup> *L. Ruzicka & F. Lardon*, *Helv.* **29**, 912 (1946).

<sup>3)</sup> *E. Lederer, F. Marx, D. Mercier & G. Pérot*, *Helv.* **29**, 1354 (1946); nous avons montré dans ce travail que l'ambratriène se trouve tel que dans les extraits d'ambre gris.

<sup>4)</sup> *O. Dürst, O. Jeger & L. Ruzicka*, *Helv.* **32**, 46 (1949).

Voulant utiliser pour d'autres synthèses l'acide  $C_{17}H_{28}O_2$ , F. 122 – 123°, il nous importait d'en connaître exactement la constitution. Le présent mémoire montre que cet acide a la formule Va et l'ambra-triène la formule IIa.



L'examen des *spectres infrarouges*<sup>1)</sup> du tétrahydro-ambra-triène et de l'acide insaturé  $C_{17}H_{28}O_2$ , F. 122–123°, permet déjà d'exclure les formules IVb et Vb, par suite de l'absence de la fréquence  $\delta(\text{CH})$  à  $820\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique d'une double liaison trisubstituée; la pré-

<sup>1)</sup> Nous remercions M. le prof. *Hs. H. Günthard* & *M. A. Hübscher*, Laboratoire du prof. *L. Ruzicka*, Zurich, pour les spectres infrarouges.

sence d'un groupement méthylénique comme dans Vc est également exclue (pas de bande à  $880\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>).

Les spectres d'absorption ultraviolette du tétrahydro-ambratriène et de l'acide insaturé  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , F. 122–123°, indiquent également que la double liaison du noyau B est tétrasubstituée comme dans IVa et Va. En effet, *Bladon, Henbest & Wood*<sup>2</sup>) ont montré que des stérols et triterpènes contenant une double liaison tétrasubstituée ont un maximum apparent d'absorption à  $207\text{ m}\mu$  avec une extinction de 4500 environ. *Halsall*<sup>3</sup>) a montré que de telles substances ont à  $240\text{ m}\mu$  une extinction d'environ 1000 tandis que des substances contenant une double liaison trisubstituée ont à  $240\text{ m}\mu$  un  $\epsilon$  inférieur à 100. D'après nos mesures le tétrahydro-ambratriène (IVa) possède à  $212\text{ m}\mu$  un  $\epsilon$  de 4150 et à  $240\text{ m}\mu$  un  $\epsilon$  de 770; de même, l'acide  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (Va) possède à  $212\text{ m}\mu$  un  $\epsilon$  de 4400 et à  $240\text{ m}\mu$  un  $\epsilon$  de 720<sup>4</sup>).

Pour prouver *par voie chimique* la présence d'une double liaison tétrasubstituée dans l'acide insaturé Va, nous avons effectué les essais suivants:

L'oxydation de cet acide par  $\text{OsO}_4$  donne une *hydroxy-lactone*  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ , F. 143–144°, sans doute par l'intermédiaire d'un acide dihydroxylé qui se lactonise spontanément. Le spectre infrarouge de cette hydroxy-lactone montre la bande caractéristique des  $\gamma$ -lactones, à  $1774\text{ cm}^{-1}$ , et une bande  $-\text{OH}$  à  $3390\text{ cm}^{-1}$ . Un essai d'oxydation chromique ayant montré que cet hydroxyle est résistant à l'oxydation, on ne peut guère douter de sa nature tertiaire. L'hydroxy-lactone doit donc avoir la formule VIIa et l'acide dihydroxylé intermédiaire la formule VI. Il n'est pas possible d'obtenir une  $\gamma$ -lactone à partir de l'acide isomère Vb; celui-ci donnerait par oxydation avec  $\text{OsO}_4$  un hydroxy-ambréinolide ayant un  $-\text{OH}$  secondaire (VIIb).

Par déshydratation de l'hydroxy-lactone F. 143–144° (VIIa), nous avons obtenu une lactone insaturée  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , F. 104° (VIII); le spectre infrarouge de cette substance montre la bande typique à  $1774\text{ cm}^{-1}$  des  $\gamma$ -lactones et la présence d'une double liaison trisubstituée.

L'acide  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , F. 122–123°, obtenu à partir de l'ambréinolide a donc bien la formule Va. Le fait que cet acide est hydrogénable à

<sup>1</sup>) L'étude des spectres infrarouges de deux acides  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$  préparés par *M. Stoll & M. Hinder* (essais inédits) à partir du claréol et qui sont des homologues inférieurs des acides Va et Vb confirme cette conclusion. L'acide  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , F. 101°, ayant la double liaison tétrasubstituée (comme dans Va) ne présente pas de bande à  $820\text{ cm}^{-1}$  (ni à  $880\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que son isomère F. 118,5° avec la double liaison trisubstituée (comme dans Vb) montre une forte bande d'absorption à  $815\text{ cm}^{-1}$ . Nous remercions *M. M. Stoll*, Genève, de nous avoir transmis ces spectres.

<sup>2</sup>) *P. Bladon, H. B. Henbest & G. W. Wood*, Soc. **1952**, 2737.

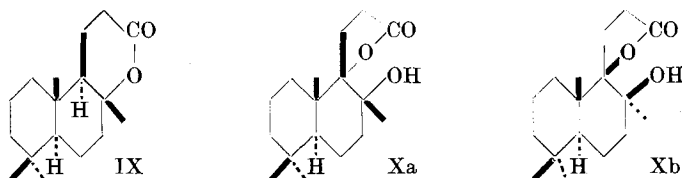
<sup>3</sup>) *T. G. Halsall*, Chem. and Ind. **1951**, 867.

<sup>4</sup>) Pour des raisons techniques, nos mesures d'absorption ont été effectuées à  $212\text{ m}\mu$  au lieu de  $207\text{ m}\mu$ .

pression ordinaire, contrairement à ses homologues inférieurs en  $C_{16}$  et  $C_{15}$  et contrairement au tétrahydro-ambratriène (IVa), reste inexpliqué.

La position tétrasubstituée de la double liaison du noyau B de l'ambratriène (IIa) ne peut également guère faire de doute.

*Klyne*<sup>1)</sup> vient de proposer la formule stérique IX pour l'ambréinolide, en utilisant des considérations de rotations moléculaires. En nous basant sur cette formule, nous pouvons envisager deux possibilités pour l'hydroxy-lactone  $C_{17}H_{28}O_3$ , F. 143–144°: Xa et Xb<sup>2)</sup>; des modèles moléculaires montrent que dans Xa une  $\delta$ -lactone pourrait se former aussi facilement qu'une  $\gamma$ -lactone, tandis que dans Xb seule la formation d'une  $\gamma$ -lactone est possible. Etant donné que la comparaison de l'ambréinolide avec la lactone  $C_{16}H_{26}O_2$ , F. 122–123°, dérivée du sclaréol montre que dans cette série les  $\delta$ -lactones se forment plus facilement<sup>3)</sup>, nous pensons que l'hydroxy-lactone  $C_{17}H_{28}O_3$  (VIIa) doit avoir la configuration Xb dans laquelle la formation d'une  $\delta$ -lactone semble impossible.



Nous remercions la Maison *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scrcs*, Genève, de l'intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail.

### Partie expérimentale.

(Tous les F. sont corrigés.)

*Acide insaturé*  $C_{17}H_{28}O_2$  (Va). Nous avons préparé cet acide à partir de l'ambréinolide d'après la méthode de *Ruzicka & Lardon*<sup>4)</sup> (sans traiter par l'iode, après l'ébullition avec le méthanol acide)<sup>5)</sup>. Le spectre infrarouge et la rotation optique ont été mesurés avec une préparation séchée sous vide poussé à 80° pendant 4 h.; F. 122–123°.

$$[\alpha]_D^{18} = +82^{\circ} \quad (c = 0,6, \text{ dans } CHCl_3)$$

*Hydroxy-lactone*  $C_{17}H_{28}O_3$  (VIIa). Nous avons gardé 5 jours, à la température ambiante, 140 mg de l'acide  $C_{17}H_{28}O_2$  (Va) avec 150 mg d' $OsO_4$  dans 5 cm<sup>3</sup> de pyridine. La solution se colore immédiatement en brun. Nous avons ensuite évaporé sous vide à sec et avons chauffé le résidu 4 h. à reflux dans un mélange de 5 cm<sup>3</sup> d'éthanol, 1,5 cm<sup>3</sup> de benzène et 8 cm<sup>3</sup> de 1-n. NaOH contenant 1 g de mannitol. Nous avons ensuite dilué par l'eau et avons épuisé la solution alcaline par l'éther pour enlever des traces de substances

<sup>1)</sup> *W. Klyne*, Soc. 1953, 3072.

<sup>2)</sup> Etant donné qu'il est connu que par oxydation avec  $OsO_4$  on obtient toujours des *cis*-diols.

<sup>3)</sup> L'hydroxyacide  $C_{17}H_{30}O_3$  dérivé de l'ambréinolide n'est pas stable et se lactonise très rapidement, tandis que son homologue inférieur,  $C_{16}H_{28}O_3$ , est stable.

<sup>4)</sup> *L. Ruzicka & F. Lardon*, Helv. 23, 912 (1946).

<sup>5)</sup> Nous avons vérifié que le traitement par l'iode prescrit par ces auteurs donne le même produit.

neutres. Nous avons ensuite acidifié la solution alcaline par l'acide sulfurique dilué et l'avons épuisée à l'éther après une attente de 15 min. Après avoir lavé l'éther par de la soude 2-n., par de l'acide sulfurique dilué et par de l'eau, nous avons chromatographié le résidu de la solution étherée (131 mg) sur 4 g d'alumine (activité I). Avec 150 cm<sup>3</sup> d'un mélange benzène-éther (3:1) nous avons élué 108 mg de substance, F. 143–144°, après trois recristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. Pour l'analyse élémentaire nous avons sublimé la substance sous vide poussé vers 130°. (Forte dépression du F. en mélange avec l'ambréinolide F. 141° et l'iso-ambréinolide F. 143°<sup>1</sup>.)

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Calculé C 72,82 H 10,06% Trouvé C 72,83 H 10,00%  
 $[\alpha]_D^{18} = -4,5^{\circ}$  (c = 1,1, dans CHCl<sub>3</sub>)

*Oxydation de l'hydroxy-lactone VIIa par l'acide chromique.* Nous avons dissous 30 mg de substance, F. 143–144°, dans 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 90% et avons ajouté une solution de 9,5 mg de CrO<sub>3</sub> dans 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. Après 24 h. à la température ambiante nous avons détruit l'excès de CrO<sub>3</sub> par le méthanol et avons isolé la partie neutre (28 mg) de la manière usuelle. Après recristallisation dans l'éther additionné d'éther de pétrole la substance fond à 142–144° et ne donne pas de dépression de F. avec la substance de départ.

*Lactone insaturée C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (VIII).* Nous avons dissous 94 mg d'hydroxy-lactone VIIa dans 2 cm<sup>3</sup> de pyridine, avons refroidi la solution par de la glace et y avons ajouté, goutte à goutte, en agitant 1 cm<sup>3</sup> de SOCl<sub>2</sub>. Après ¼ h. nous avons versé le produit de la réaction sur de l'eau. Après les traitements habituels, nous avons isolé 86 mg de substance neutre que nous avons recristallisé trois fois dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole; pour l'analyse les cristaux, F. 104°, ont été sublimés sous vide poussé.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Calculé C 77,82 H 9,99% Trouvé C 77,58 H 10,12%

*Tétrahydro-ambratriène (IVa).* Cette substance a été préparée comme décrit précédemment<sup>2</sup>) par déshydratation de la tétrahydro-ambréine; éb.<sub>0,1</sub> 190–195°,  $[\alpha]_D^{18} = +41^{\circ}$  (c = 0,3, dans CHCl<sub>3</sub>).

Les microanalyses ont été effectuées dans le laboratoire microanalytique de la Maison *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scers*, Genève.

#### RÉSUMÉ.

Nous montrons que la double liaison du noyau B de l'ambratriène (IIa) et de l'acide insaturé C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, F. 122–123° (Va) obtenu à partir de l'ambréinolide est tétrasubstituée.

Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris 5e.

<sup>1</sup>) C. Collin-Asselineau, E. Lederer, D. Mercier & J. Polonsky, *Bl.* **1950**, 720.

<sup>2</sup>) L. Ruzicka & F. Lardon, *Helv.* **29**, 912 (1946); E. Lederer, F. Marx, D. Mercier & G. Pérot, *Helv.* **29**, 1354 (1946).