

SUMMARY.

The absolute configuration of α -onocerin (I) at C-5, C-10, C-5' and C-10' has been established by degradation of onocerin and of abietic acid (XIV) to an identical acid, (–)-trans-[2,6,6-trimethyl-2-carboxy-cyclohexyl-(1)]-acetic acid (XIII). As the relative configuration of C-5 with regard to C-3 has also been determined, the absolute configuration of C-3 and C-3' too is known.

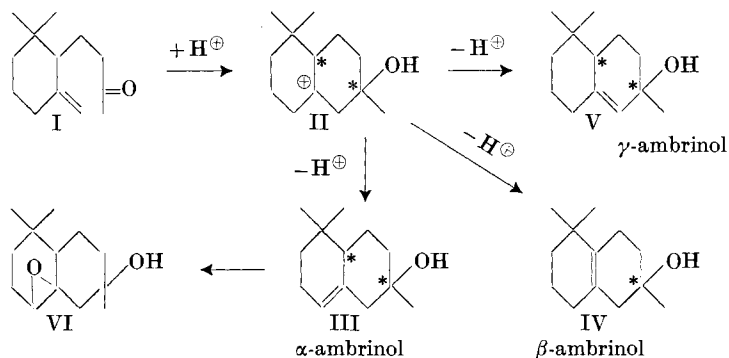
Organ.-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

21. Odeur et constitution XVI¹).Sur la constitution de l'ambrinol²)(4⁴-, 4⁹- et 4^{5,10}-triméthyl-1,1,6-hydroxy-6-octalène)

par M. Stoll, C. F. Seidel, B. Willhalm et M. Hinder.

(14 XII 55.)

Dans le travail précédent, deux d'entre nous ont décrit un nouveau type de cyclisation qui transforme, sous l'effet de protons, la dihydro- γ -ionone (I) en un ion bicyclique II. L'élimination d'un proton en position 4, 5 ou 9 donne naissance à un mélange des alcools tertiaires non-saturés III, IV et V, auxquels nous avons conféré les noms de α -, β - et γ -ambrinol. L' α - et le γ -ambrinol possèdent 2 atomes de carbone asymétriques et peuvent exister de ce fait sous forme de deux racémates stéréoisomères.



Dans le présent travail, nous avons essayé de préciser la composition de l'ambrinol brut.

¹) Communication XV, Helv. **38**, 1593 (1955).

²) Nous avons choisi ce nom pour exprimer la relation olfactive du produit avec certains constituants de l'ambre gris.

Nous avons pensé pouvoir évaluer la teneur en β -ambrinol par réduction catalytique, la double liaison tétrasubstituée étant réputée non – ou difficilement – réductible³). Malheureusement, ce but n'a pas pu être atteint intégralement, la substance à réduire coagulant rapidement le catalyseur Pt. De ce fait, le taux de réduction a varié de 30 à 80% suivant la quantité de catalyseur (la moyenne a été de 65–70%), et la seule conclusion qu'on puisse formuler, c'est que le produit ne contient probablement pas plus de 20% de β -ambrinol. Avec le Pd on n'a pas pu observer de réduction. Sous haute pression, en présence de PtO_2 , et à 100° dans l'acide acétique⁴), on a obtenu un hydrocarbure saturé, dont le spectre IR. (fig. 1, n° 1) révèle l'absence complète de doubles liaisons.

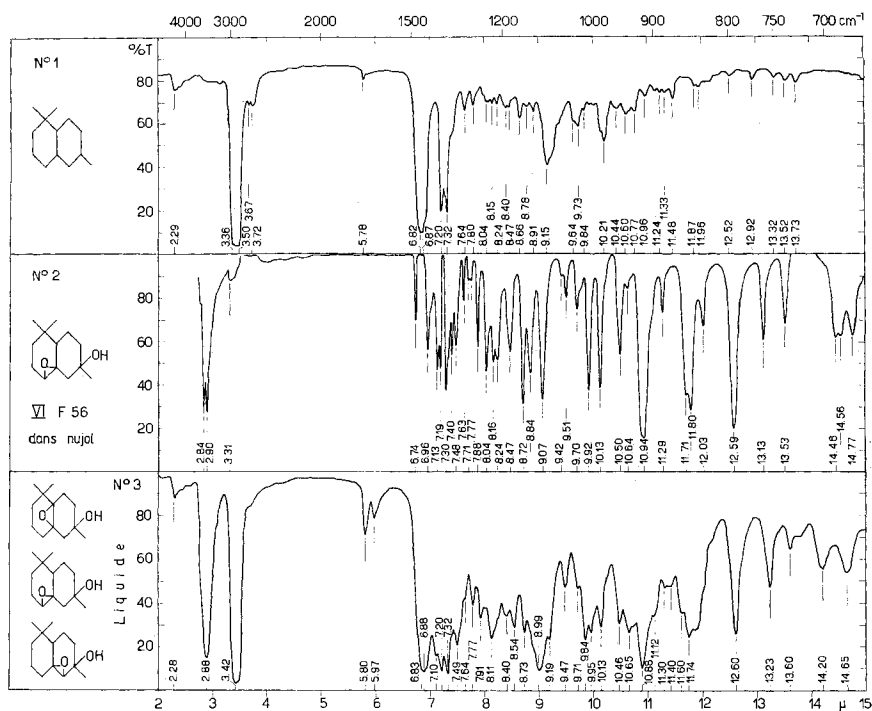


Fig. 1.

L'époxydation est plus facile et se poursuit à 0° jusqu'à 90–94%. A peu près la moitié de l'ambrinol donne un époxyde cristallisé F. 56⁰ (VI), spectre IR. v. fig. 1, n° 2. Dans la partie liquide, le tétranitrométhane et le spectre IR. (fig. 1, n° 3) montrent la présence de doubles liaisons et de cétones comme impuretés. L'acide iodhydrique

³) M. Stoll & M. Hinder, Helv. **37**, 1859 (1954); A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. **577**, 181 (1952).

⁴) Nous remercions E. Lederer qui a bien voulu se charger de cette réduction.

donne avec l'époxyde cristallisé une iodhydrine bien cristallisée dont le point de décomposition se trouve à 99°⁵⁾. Par ce moyen, on peut déceler dans les parties liquides encore 15 à 20% d'époxyde à F. 56°, de sorte que le rendement total en ce corps est d'environ 65–70%. Cette quantité d'époxyde cristallisé suggère l'hypothèse que l'époxyde cristallisé se forme en partant de l'ambrinol- α (III) et que la partie liquide contient les époxydes du β - et du γ -ambrinol (IV et V) à côté de divers autres produits.

Pour essayer de séparer les ambrinols isomères, nous avons préparé les allophanates d'une fraction de tête et d'une fraction de queue. De la première on a séparé environ 50% (de la quantité théorique) d'un allophanate F. 184° et 8% d'un autre, F. également 184°. Dans les liqueurs-mères on a trouvé 11% d'un troisième, F. 160–161°, dont l'analyse a fourni des chiffres ne concordant pas bien avec les valeurs calculées. Des fractions de queue on a isolé 37% du premier allophanate F. 184°. A côté de celui-ci, on a pu déceler encore 7% d'un quatrième, F. 172°. Des allophanates fondant plus bas nous n'avons pas pu extraire un produit de composition normale. Comme on peut s'en convaincre, l'ambrinol est donc un mélange formé d'un produit principal qu'accompagne, en plus petites quantités, divers isomères.

Lorsque nous avons saponifié ces allophanates pour obtenir les alcools purs, nous nous sommes aperçus de ce que la saponification alcaline les isomérisé. En effet, en retransformant les produits saponifiés en allophanates, on a obtenu, en partant de l'alcool récupéré de l'allophanate F. 184°, à côté de 58% du même allophanate, 41% d'un allophanate F. < 152°. Inversément un alcool récupéré d'un allophanate F. 153–159° a donné, à côté d'un allophanate F. < 170°, 20% d'un allophanate fondant au-dessus de 180°. Le spectre IR. était également le même que celui d'un ambrinol non purifié par des allophanates. En récupérant l'alcool de son allophanate par réduction au LiAlH_4 , l'isomérisation n'est pas évitée. En effet, un alcool récupéré de son allophanate F. 184° ne se laissait pas hydrogéner plus complètement que l'alcool de départ. L'odeur de tous ces alcools récupérés est analogue à celle du produit de départ sauf dans le cas de l'alcool régénéré de l'allophanate F. 172°. Ce dernier cristallise et fond peu nettement autour de 60° (spectre IR. fig. 2, n° 4)⁶⁾. Son odeur est passablement plus faible que celle du produit de départ. On verra plus loin que cet alcool qui représente le γ -ambrinol a un point d'ébullition un peu plus élevé et se trouve dans l'ambrinol brut à raison d'environ 10%.

⁵⁾ Nous reviendrons sur cette réaction dans une prochaine communication.

⁶⁾ Il est à remarquer que le spectre IR. de l'alcool F. 60° pris avec un spectrographe *Perkin-Elmer* single-beam montre une faible bande de la double liaison trisubstituée vers 1670 cm^{-1} , qui n'est pas visible sur nos spectres IR. fig. 2, nos 4, 5a et 6, pris avec le *Perkin-Elmer* double beam 21.

L'ambrinol brut donne un dinitro-3,5-benzoate F. 84°, avec un rendement de 50%. Régénéré par réduction au LiAlH_4 , cet alcool ne se laissait réduire catalytiquement que jusqu'à 70%. Le même dinitrobenzoate s'obtient également avec l'alcool régénéré de l'allophanate F. 184° (avec un rendement d'environ 50%). Les deux dérivés doivent donc provenir du même produit principal, mais ici encore, le LiAlH_4 semble l'isomériser partiellement comme il le fait dans la réduction des allophanates.

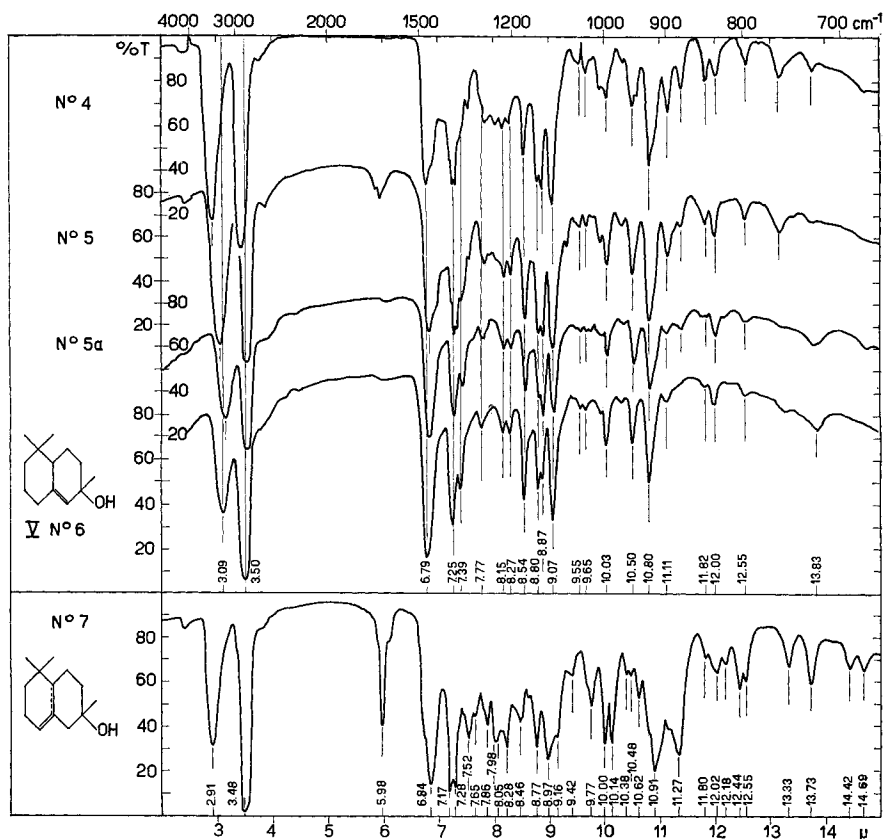


Fig. 2.

L'ambrinol récupéré de l'allophanate F. 184° fournit l'époxyde de F. 56° avec un rendement d'environ 60%, ce qui confirme l'hypothèse émise plus haut.

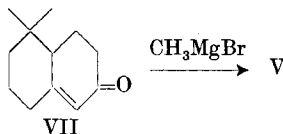
Puisque la séparation des divers isomères au moyen de leurs dérivés se révélait irréalisable à cause de cette isomérisation, nous avons essayé de séparer ces alcools par distillation fractionnée dans une colonne *Podbielniak*. Le résultat n'a pas été satisfaisant (voir tableau II de la partie expérimentale). A part l'isomère γ cristallisé qui s'est

accumulé dans les fractions de queue (spectre IR. v. fig. 2, n° 5), il n'y a pas eu de séparation nette. La séparation de l'isomère γ a d'ailleurs été réalisée également par distillation dans une simple colonne *Widmer-Claisen* (spectre IR. v. fig. 2, n° 5a).

Les spectres IR. des fractions 3 à 19 obtenues lors de la distillation dans la colonne *Podbielniak* sont identiques entre eux et identiques à celui de l'ambrinol brut¹⁾. Le spectre de la fraction 1 (fig. 2, n° 7) en diffère par l'intensité de certaines bandes. Ainsi l'intensité de la bande ν (C=C) à 5,98 μ (1670 cm^{-1}) est triplée; les bandes à 8,22 et 10,19 μ sont également plus fortes, tandis que celle à 8,96 μ est plus faible. Les fractions 1 et 2 contiennent en outre encore une impureté cétonique. Puisque nous ne connaissons pas de bandes typiques des isomères purs, il est impossible de savoir avec certitude si ces variations sont dues à la présence du stéréoisomère de l' α -ambrinol ou à l'accumulation du β -ambrinol dans les fractions de tête. Le spectre de la fraction 25 (fig. 2, n° 5) se rapproche fortement de celui du γ -ambrinol (fig. 2, n° 6) préparé en partant de la cétone VII (voir plus bas).

L'analyse chimique des fractions 2 et 19 a d'ailleurs montré qu'elles étaient de forts mélanges d'isomères. Elles donnaient toutes les deux des allophanates à F. au-dessus et au-dessous de 180°, ce qui permet de supposer que toutes les fractions sont des mélanges d'ambrinols isomères. La colonne *Podbielniak* n'a donc pas été efficace dans ce cas.

Si on applique à l'élimination d'un proton de l'ion carbonium II, la règle de *St. Pfau & Pl. Plattner*⁷⁾, pour la déshydratation d'un glycol primaire-tertiaire, précisée par *H. Grütter, H. R. Vogt & H. Schinz*⁸⁾, on doit s'attendre à obtenir un mélange d'ambrinols contenant beaucoup d'isomères α ou β et peu d'isomère γ , ce qui est effectivement le cas comme nous l'avons vu plus haut. La constitution de l'ambrinol cristallisé (F. environ 60°) a été prouvée de la façon suivante: la



cétone non-saturée VII préparée par *L. Ruzicka & F. Lardon*⁹⁾ ainsi que par *E. Lederer, F. Marx, P. Mercier & G. Pérot*¹⁰⁾ a été condensée avec le bromure de méthyl-magnésium selon *Grignard*. On a obtenu, à côté de beaucoup d'hydrocarbure, un peu d'alcool V, F. 61–62° (spectre IR. v. fig. 2, n° 6) qui était identique au produit de même F. obtenu par scission de l'allophanate F. 172° et par distillation frac-

⁷⁾ *Helv.* **15**, 1250 (1932).

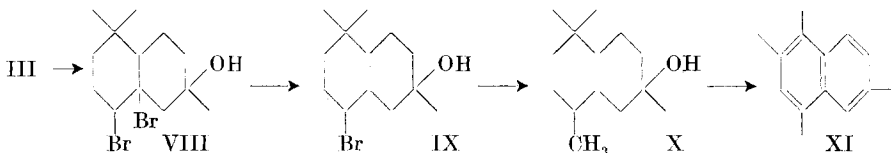
⁸⁾ *Helv.* **37**, 1791 (1954).

⁹⁾ *Helv.* **29**, 912 (1946).

¹⁰⁾ *Helv.* **29**, 1354 (1946).

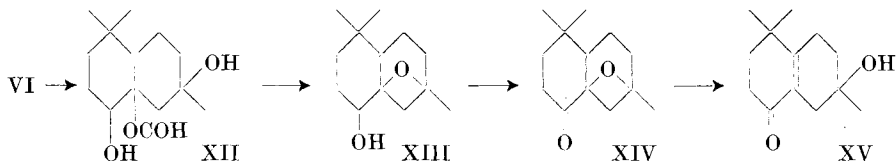
tionnée. Ainsi se sont donc trouvées assurées la structure bicyclique et la position de la double liaison du γ -ambrinol.

Après avoir transformé l'ambrinol brut successivement en dibromo-dihydro-ambrinol VIII, bromoambrinol IX et tétraméthyl-1,1,4,6-hydroxy-6-octalène (X), on a obtenu par déshydrogénation de X au moyen de Pd sur charbon, un tétraméthylnaphtalène F. 40,5° (spectre UV. fig. 7).



Il y a donc migration d'un groupe méthyle de la position 1 à 2, un phénomène qu'*E. Lederer*¹¹⁾ avait également rencontré dans la déshydrogénation de l'ambréine. Notre produit est différent du tétraméthyl-1,2,5,6-naphtalène¹¹⁾. Malheureusement, le tétraméthyl-1,2,4,6-naphtalène (XI) est encore inconnu, de sorte que nous n'avons pas pu identifier notre tétraméthylnaphtalène avec un produit authentique. Cette déshydrogénation confirme donc la structure bicyclique et elle parle en faveur de la structure de l' α -ambrinol.

Si on dissout l'époxyambrinol VI dans de l'acide formique, on observe une réaction exothermique. Le produit de réaction n'est pas homogène et contient surtout un produit à 2 atomes d'oxygène. Il absorbe environ 25% d'une molécule d' H_2 et a un I. E. très bas.



D'après le spectre IR. qui démontre la présence d'un époxyde et d'un groupe OH, nous pensons que le produit principal devrait avoir la structure XIII¹²⁾. Après oxydation à l'acide chromique, on obtient un mélange qui à l'oximation titre environ 70% de cétone, caractérisée par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 184° et sa semicarbazone F. 193°. Régénérée de cette dernière, la cétone fond peu nettement à 51° et possède une odeur empyreumatique et de fenchone. Elle est caractérisée dans son spectre IR. (fig. 4, n° 8) par une forte bande $\nu(\text{CO})$ à 5,82 μ (1723 cm^{-1}) et une bande ($-\text{O}-$) à 8,98 μ (1113 cm^{-1}).

¹¹⁾ *E. Lederer, D. Mercier & G. Pérot, Bull. Soc. chim. France* [5] **14**, 345 (1947); *E. Lederer, J. chem. Soc.* **1949**, 2115.

¹²⁾ *H. B. Henbest* a préparé un composé époxy-1,3-cyclohexanique en partant du cholestadiol-3 β ,5 α : Résumés des Communications XIV^e Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zurich 1955, page 180.

Le dosage de l'H actif et le spectre IR. montrent que le produit contient une impureté de nature hydroxycétonique α, β -non-saturée, $\nu(\text{OH})$ 2,82 et 2,92 μ ; $\nu(\text{CO})$ 5,97 μ (1675 cm^{-1}); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 6,14 μ (1630 cm^{-1}) sans bande de déformations $\delta(\text{CH})$ correspondante. Le spectre UV. (fig. 3) montre un faible maximum à 247 $m\mu$ ($\epsilon = 264$) confirmant la présence de cette impureté.

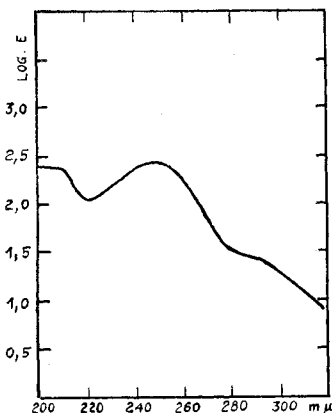
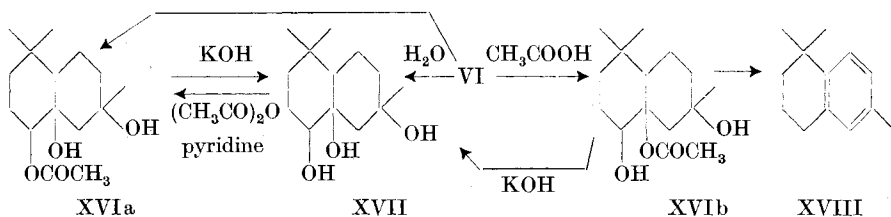


Fig. 3.

On peut donc admettre que le produit de réaction est une époxycétone XIV à laquelle est mélangée un peu d'hydroxycétone XV. Quant à cette impureté XV, nous ne pouvons pas dire si elle était déjà présente dans la semicarbazone ou si elle s'est formée pendant l'hydrolyse de cette dernière.

La transformation de l'époxyambrinol en une cétone prouve à nouveau la position 4 de la double liaison de l' α -ambrinol.

Avec l'acide acétique, l'époxyambrinol VI donne un triol monoacétylé XVIa, F. 160° (spectre IR. v. fig. 4, n° 11). Le triol libre XVII,



F. 175°, est identique à celui qu'on obtient de l'époxyde VI par simple chauffage à l'eau. En acétylant ce triol à froid avec de l'anhydride acétique en présence de pyridine, on obtient le même monoacétate secondaire XVIa. Ce fait prouve à nouveau la présence d'un groupe hydroxyle secondaire et partant la place de la double liaison dans l' α -ambrinol.

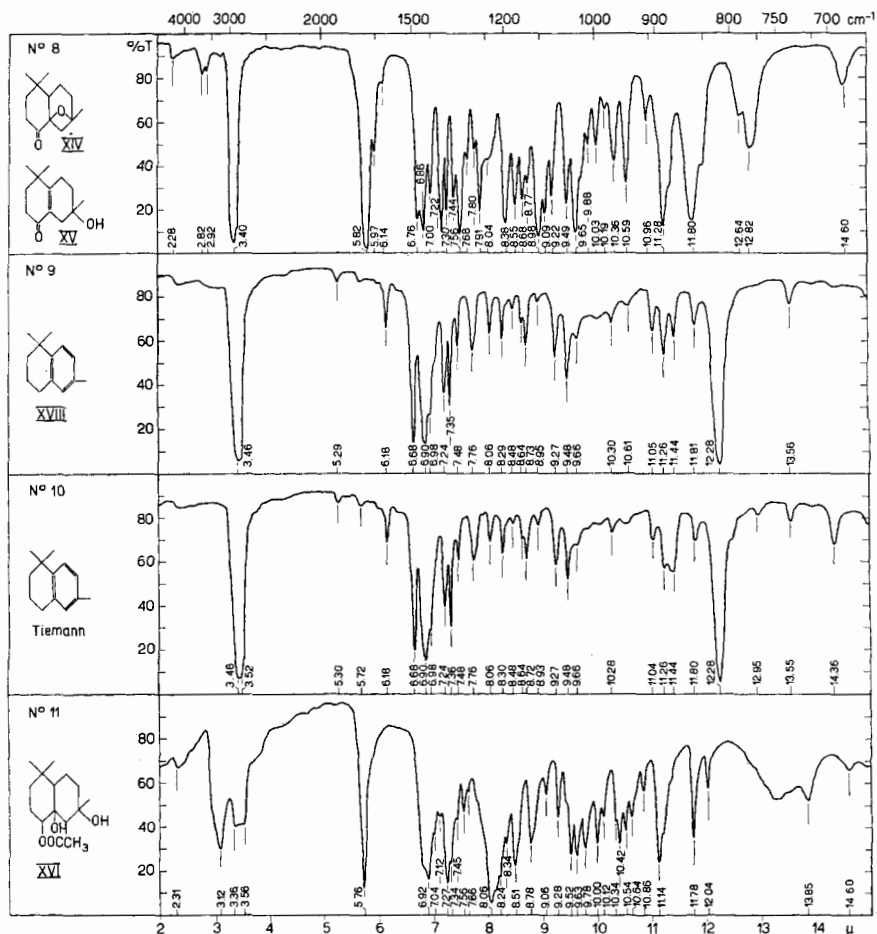


Fig. 4.

La déshydratation des liqueurs-mères du monoacétate par l'acide toluène-sulfonique ou oxalique a fourni de l'ionène XVIII dont les spectres (IR. v. fig. 4, n° 9, et UV. v. fig. 5, n° 1) ne sont pas tout à fait identiques à ceux d'un ionène de comparaison préparé selon *Tiemann & Krüger*¹³) (spectres IR. v. fig. 4, n° 10, UV. v. fig. 5, n° 2). L'ionène de *Tiemann* possède dans son spectre IR. une faible bande de plus à 14,60 μ et l'intensité des bandes à 11,26 et à 11,44 μ est intervertie. Dans l'UV., l'ionène de *Tiemann* absorbe davantage que le nôtre. Le premier maximum est en outre déplacé vers des longueurs d'ondes plus grandes. Le second maximum se trouve à la même

¹³) Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 2675 (1893): $d_4^{20} = 0,9338$, $n_D^{20} = 1,5244$. Cette substance ne semble d'ailleurs pas être homogène, la densité variant passablement d'une fraction de tête à une fraction de queue.

place et possède la même forme. D'autre part, la densité de notre ionène est un peu plus grande que celle de l'ionène de *Tiemann*. Nous attribuons ces divergences à des impuretés, p. ex. des hydrocarbures non-aromatiques à 3 doubles liaisons. Le monoacétate cristallisé **XVIa** ne donne pas d'ionène. On peut en déduire que les liqueurs-mères sont constituées par le monoacétate tertiaire **XVIb**, saponifiable en triol **XVII**.

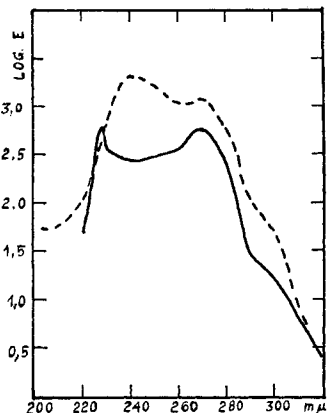


Fig. 5.

1 ——— ionène XVIII. 2 - - - - - ionène selon *Tiemann*.

Deux chromatographies de l'ambrinol sur Al_2O_3 (act. II) ne nous ont pas permis d'isoler l' α - et le β -ambrinol à l'état pur. Seul le γ -ambrinol F. 60–62° a pu être séparé dans les fractions éluées à l'éther acétique. Les autres fractions éluées à l'éther de pétrole, au benzène et à l'éther donnaient toutes le même spectre IR. Le spectre

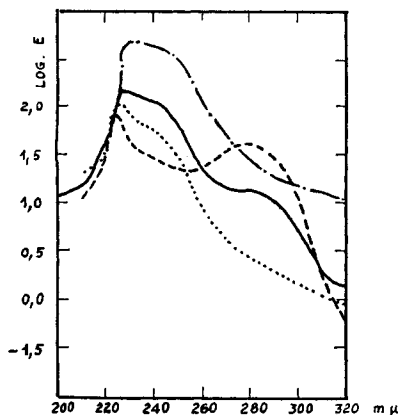


Fig. 6

1 fract. 6, 7 et 8 3 - - - - - fract. 26
2 ——— fract. 23 et 24 4 - · - · fract. 29, 30 et 31

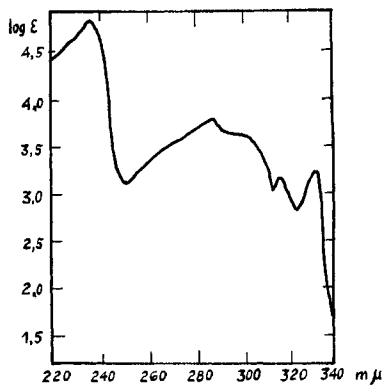


Fig. 7.

Solvant cyclohexane $c = 11,8 \text{ mg/l}$
tétraméthyl-1, 2, 4, 6-naphtalène.

UV. (fig. 6) a montré que les fractions éluées à l'éther de pétrole (courbe 1) contenaient probablement beaucoup d' α -ambrinol. Les fractions éluées au benzène (courbe 2) renfermaient en outre un produit ayant un second maximum à 280 $m\mu$. Dans les fractions éluées à l'éther (courbe 3), ce dernier était encore plus accentué. Mais dans le spectre du γ -ambrinol (courbe 4) qui contient une double liaison trisubstituée, il avait disparu et la courbe était semblable à la courbe 1, avec une extinction légèrement accrue. Il est donc bien possible que le second maximum, à 280 $m\mu$, ait été produit par le β -ambrinol. Ici encore, la chromatographie n'a donc pas permis de séparer le β -ambrinol d'une façon nette.

Si on traite la dihydro- γ -ionone comme la dihydro- α -ionone¹⁴⁾ avec de l'acide chlorhydrique éthanolique, on obtient l'éther éthylique de l'ambrinol. Celui-ci possède une odeur faible et peu intéressante.

L'ambrinol n'est pas très stable. Il se résinifie à l'air assez rapidement.

Partie expérimentale¹⁵⁾.

(Avec l'aide technique de *M. Commarmont*.)

1. *Préparation du triméthyl-1,1,6-hydroxy-6-octalène (α -, β - et γ -ambrinol)*. a) *Par isomérisation de la semicarbazone de la dihydro- γ -ionone*. 260 g de semicarbazone, F. (175) 178—181°, de dihydro- α - et γ -ionone brute, provenant de l'oxydation chromique du mélange des dihydro- γ - et α -ionols¹⁶⁾ ont été chauffés 2 h $\frac{1}{2}$ au b. m. avec une solution de 400 g d'anhydride phtalique dans 500 ml d'éthanol et 2,5 l d'eau. Après distillation à la vapeur d'eau et extraction à l'éther de pétrole, on a obtenu 182 g de cétones et d'alcools qu'on a de nouveau traités avec 1800 ml d'une solution 0,1-m. d'acétate de semicarbazide éthanolique. Après filtration et lavage à l'éther de pétrole on a obtenu 109 g de semicarbazone F. 155—157° et 102,7 g de produit non-cétonique. Ce dernier a été distillé: Eb. 0,15 Torr, 78—84°, 91,1 g, $d_4^{20} = 0,9568$, $n_D^{20} = 1,5021$. Par boratisation¹⁾ suivie d'une deuxième distillation, le produit a été purifié complètement et séparé en deux fractions: Eb. 0,01 Torr: 1° 61—67°, 49,0 g, $d_4^{20} = 0,9650$, $n_D^{20} = 1,4998$ et 2° 66—67°, 20,7 g, $d_4^{20} = 0,9697$, $n_D^{20} = 1,5018$, qui ont servi aux essais ci-dessous (fract. 1 sous chiffre 4; fraction 2 sous chiffres 2 et 7).

b) *Par isomérisation directe des cétones provenant de l'oxydation chromique des dihydro- γ - et α -ionols débarassées des produits hydroxylés par boratisation*. 127 g d'un mélange des α -, β - et γ -ambrinols, préparé par isomérisation d'un mélange de dihydro- γ - et α -ionones à l'acide sulfurique à 20% pendant 24 h à température ordinaire¹⁾ et purifié par une boratisation, ont été fractionnés dans une colonne *Vigreux*: Eb. 0,2 Torr: 1° 76—78°, 17,4 g, $d_4^{20} = 0,9647$, $n_D^{19} = 1,4991$; 2° 78—80°, 99,1 g, $d_4^{20} = 0,9668$, $n_D^{18,5} = 1,5000$; 3° 80—83°, 9,6 g, $d_4^{20} = 0,9703$, $n_D^{19} = 1,5010$.

$C_{13}H_{22}O$ (194,31) (III/IV/V)	Calculé	C	80,35	H	11,41%
fr. 1	Trouvé	„	80,26	„	11,61%
fr. 2	Trouvé	„	80,50	„	11,33%
fr. 3	Trouvé	„	79,84	„	11,36%

Ces 3 fractions ont également servi aux essais décrits ci-après.

¹⁴⁾ *M. Stoll, B. Willhalm & G. Büchi, Helv. 38, 1573 (1955)*.

¹⁵⁾ Les F. ont été déterminés dans un bloc en cuivre et ne sont pas corrigés.

¹⁶⁾ Voir communication XIV, *Helv. 38, 1587 (1955)*.

2. *Réductions catalytiques de (III, IV, V).* Les réductions ont été faites à la pression atmosphérique dans un appareil à agitation qui permettait d'hydrogéner le catalyseur avant de le mettre en contact avec la substance. Dans les essais 7 et 8, on a agité la substance et le catalyseur, après saturation de ce dernier par H₂, en atmosphère d'azote pendant 24 h en remplaçant H₂ par N₂. On a ensuite échangé l'azote contre l'hydrogène.

Tableau I.

N ^o	Provenance fraction	mg subst.	mg PtO ₂	ml CH ₃ COOH	t ^o	ml H ₂ abs.	abs. en %
1	1. b) 2 ^o	202	40	3	20,3	17,3	66
2	1. b) 2 ^o	203,6	41	6	21,2	17,9	69
3	1. b) 1 ^o récupéré d'allophanate 184 ^o	200	41	3	21,5	17,1	65
3a	idem	310	30	6	21	21,1	53
4	1. a) 2 ^o récupéré de dinitrobenzoate et redistillé . .	201	41,4	3	21,2	18,3	70,5
5	idem, ajouté à 4 sans catalyseur	+200			20,2	8,5	33
6	1. a) 2 ^o redistillé 2 ^o	507,6	40	7,5	20,2	32	56
7	1. a) 2 ^o redistillé 2 ^o	200	40	3	19,5	18,6	71,5
8	1. a) 2 ^o redistillé 2 ^o	200	111	3	21	21,3	81,5
9	1. b) 1 ^o récupéré par réduction de l'allophanate F. 183—184 avec LiAlH ₄	318	50	6	18	32,4	78,7

Dans tous les essais le catalyseur, d'abord bien dispersé, s'est coagulé assez rapidement. 1 g d'ambrinol a été réduit dans 5 cm³ CH₃COOH en présence de 86 mg PtO₂ à 110—120^o sous 90 kg de pression. Le produit obtenu distillait à 108—109^o/14 Torr, I. E. 10,2.

C₁₃H₂₄ (spectre IR., v. fig. 1, n^o 1) Calculé C 86,58 H 13,42% Trouvé C 86,37 H 13,52%

3. *Epoxydation.* Dans un flacon de 500 ml, 30 g de la fraction 1. b) 2^o ont été refroidis à -10^o et mélangés à une solution de 34 g d'acide perphthalique dans 370 ml d'éther également refroidie à -10^o. On a maintenu la solution à -10^o pendant 22 h. A ce moment, 5 ml de la solution titraient encore 8,8 ml Na₂S₂O₃ 0,1-n. alors que la solution de départ titrait 48 ml Na₂S₂O₃ 0,1-n. Les 30 g avaient donc absorbé 39,2 ml × 370/5 = 2900 ml Na₂S₂O₃ 0,1-n. = 2,9 × 18,2/2 g = 26,4 g d'acide perphthalique au lieu de la quantité théorique de 28,2 g¹⁷⁾. Rendement 94%.

28,4 g du produit de réaction ont été distillés: Eb. 87—106^o/0,27 Torr, 27,33 g. Spectre IR. v. fig. 1, n^o 3; d₄¹⁹ = 1,024, n_D^{18,5} = 1,4868. Le produit cristallisait en partie. Par de multiples filtrations et cristallisations dans l'éther de pétrole léger, on a séparé le produit en parties environ égales de produit liquide et produit cristallisé. Ce dernier fond à 55—56^o. Spectre IR. n^o 2.

C₁₃H₂₂O₂ (210,31) Calculé C 74,24 H 10,54% Trouvé C 74,27 H 10,66%

Les parties liquides ont été redistillées et une fraction Eb. 69—71^o/0,08 Torr, d₄^{19,3} = 1,016, n_D^{19,3} = 1,4862 a été analysée. Spectre IR., fig. 1, n^o 3.

Trouvé C 74,47 H 10,64% C 74,66 H 10,87%

¹⁷⁾ Au moment de l'addition de l'iodure alcalin à la solution acide pour le titrage de l'acide perphthalique, il se forme un produit bien cristallisé mais peu stable répondant à la formule C₁₃H₂₃O₂I avec un point de décomposition à 99^o. Nous étudierons ce produit dans un prochain mémoire.

4. *Dinitro-3,5-benzoate*. a) 1 g d'ambrinol 1. a) 1° a été traité avec 2,7 g de chlorure de dinitro-3,5-benzoyl selon la méthode habituelle. On a obtenu 1,7 g de produit brut qui cristallisait à la longue à 0° après dissolution dans un peu d'éthanol. Cristaux 0,85 g, F. 77—82°. Liqueurs-mères 0,72 g. Après deux autres cristallisations, 0,5 g du produit fondaient d'une façon constante à 82,5—84°.

$C_{20}H_{24}O_6N_2$ Calculé C 61,84 H 6,22% Trouvé C 61,98 H 6,40%

Le reste du dérivé dinitrobenzoylé fondait plus bas.

b) 0,1 g d'ambrinol, régénéré de son allophanate F. 183—184°, Eb. 66—67°/0,07 Torr, a été chauffé à reflux pendant 2 h avec une solution de 0,3 g de chlorure de dinitro-3,5-benzoyl dans 1,5 ml de benzène absolu et de 0,1 g de pyridine absolue. Après le traitement habituel, on a obtenu 0,3 g de produit cristallisé, F. après une cristallisation dans l'éthanol 81,5—85° (0,1 g). En mélange avec le produit ci-dessus, F. 82,5—84°: F. 81,5—83,5°.

c) Régénération de l'ambrinol par réduction au $LiAlH_4$: on a recouvert 1,5 g $LiAlH_4$ pulvérisé de 20 ml d'éther absolu et introduit 1,5 g de dinitrobenzoate F. 81—83° dissous dans 10 ml d'éther absolu, dans l'espace d'un quart d'heure. Après avoir encore chauffé à reflux pendant 40 min, on a décomposé le $LiAlH_4$ en excès par 20 ml d'eau. Après le traitement habituel, on a recueilli 0,65 g d'alcool possédant l'odeur caractéristique de l'ambrinol. Par deux distillations successives, on a séparé une fraction Eb. 85°/0,12 Torr, 0,27 g, $d_4^{20} = 0,9640$, qui a servi à l'une des réductions catalytiques sous chiffre 2.

5. *Allophanates*. a) 5 g de têtes 1. b) 1° et 5 g de queues 1. b) 3° de l'alcool tertiaire ont été traitées séparément, avec 25 ml d'une solution d'acide cyanique dans l'éther¹⁸⁾ pendant 48 h à température ordinaire. (Après 24 h les produits n'avaient pas complètement réagi). Dans les deux cas, une bonne partie de l'allophanate cristallisa. Après décanation des liqueurs-mères, celles-ci furent évaporées à sec à température ordinaire. Les cristaux et les résidus furent extraits séparément 5 à 6 fois à l'éther et au benzène.

Après de multiples cristallisations dans l'ester acétique, le benzène ou le méthanol, la fraction de tête nous a livré les allophanates suivants: 3,5 g (48,5%) F. au-dessus de 180°; après recristallisation dans un mélange benzène-acétate d'éthyle, F. 183—184°.

$C_{15}H_{24}O_3N_2$ (280,3) Calculé C 64,26 H 8,63% Trouvé C 64,13 H 8,65%

D'une liqueur-mère provenant des extraits à l'éther, nous avons réussi à isoler 0,6 g (8,3%) d'un second allophanate du même F. 183—184° mais fondant à 173—174° en mélange avec le premier.

Trouvé C 64,39 H 8,71%

Des liqueurs-mères on a isolé 1,44 g (20%) d'allophanates ayant des F. allant de 120° à 164° et dont 0,81 g fondaient à 161—162° (déc.). Jolis prismes brillants d'aspect uniforme.

Trouvé C 60,39 H 7,52%

Le rendement total en allophanate était de 77%.

La fraction de queue nous a livré les allophanates suivants: 2,71 g (37,5%), F. 182—183°, identique à l'allophanate F. 183—184° des têtes obtenu avec 48,5% de rendement; 0,53 g (7,3%) F. 171—172°, trouvé C 64,25 H 8,48%; 1,03 g (14,3%) F. 152—159°, et 0,28 g F. 139—141°. Les deux derniers produits étaient amorphes, ils se décomposaient en fondant et l'analyse accusait trop peu de C et H. Trouvé C 63,50, H 8,15%. Rendement total 4,55 g (63%). Tous nos efforts pour retirer de ces derniers allophanates un produit pur par cristallisation ou sublimation ont échoué.

b) Saponification des allophanates: 2,70 g d'allophanates (têtes) de F. 183—184° ont été saponifiés 3 h avec une solution de 2,7 g KOH dans 16 g d'éthanol. Après lavage à neutralité, le produit a été distillé. Eb. 66—67°/0,07 Torr, 1,67 g. Après une seconde distillation, Eb. 61—62°/0,06 Torr, 1,60 g, le produit a servi aux réductions nos 3 et 3a sous chiffre 2. et à la préparation d'un dinitrobenzoate chiffre 4. b). L'odeur du produit régénéré était identique à celle du produit de départ. 0,25 g ont été retransformés en allophanate. On a obtenu 210 mg (58%) F. > 180° et 150 mg (41,5%) F. < 152°.

¹⁸⁾ Préparé selon F. Zobrist & H. Schinz, Helv. 35, 2385 (1952).

0,8 g F. 161–162° ont été saponifiés de la même manière. On a obtenu 0,56 g Eb. 65–66°/0,07 Torr. Même odeur que celle du produit régénéré de l'allophanate F. 183–184°.

0,52 g d'allophanate F. 171–172° (queues), saponifiés comme indiqué plus haut, ont fourni 0,35 g d'alcool Eb. 73–74°/0,12 Torr, cristallisant complètement, F. 52–64°. Son odeur était plus faible que celle des autres isomères.

0,93 g d'allophanate F. 153–159° (queues) ont été saponifiés par KOH éthanolique. Obtenu 0,52 g d'alcool Eb. 60–61°/0,05 Torr. Odeur du produit de départ. 0,16 g, retransformés en allophanate ont fourni 0,047 g F. > 180° et 0,14 g F. < 170°.

c) Réduction d'un allophanate F. 183–184° au LiAlH_4 : 1,4 g d'allophanate, dissous à chaud dans 20 ml de tétrahydro-furanne, ont été introduits lentement dans une suspension de 0,6 g LiAlH_4 pulvérisés dans 20 ml du même dissolvant. Pour finir on a chauffé à reflux pendant 3 h. Après élimination du dissolvant par distillation dans un faible vide, le résidu a été dissous dans 20 ml d'éther et hydrolysé à 0° avec 1,5 g H_2O . Après lavage à neutralité, etc., on a obtenu 0,8 g Eb. 73–74°/0,2 Torr (+ 0,1 g d'allophanate non réduit F. 183–184°), qui ont servi à la réduction n° 9 sous chiffre 2.

0,4 g retransformés en allophanate ont donné 0,323 g (56%) F. > 180° et 0,067 g (11,5%) F. < 157° (+ 6% de fractions intermédiaires).

Allophanate de l'époxy- α -ambrinol-(VI). a) *En partant de l'époxy- α -ambrinol F. 56°*. 1 g d'époxyde VI a été transformé en allophanate selon la méthode décrite plus haut. L'allophanate brut a été extrait à froid et à chaud à l'éther et au benzène. Tous les extraits ont été finement pulvérisés sous de l'éther et séparés des parties solubles par filtration. Les parties poudreuses ont été cristallisées dans du benzène. F. 167–178°. 0,08 g de ce produit ont été purifiés par une chromatographie sur 1,5 g SiO_2 *Mallinckrodt*, activé par chauffage au vide à 120° et passé au tamis n° 7. Après 11 éluions négatives (4 fois avec 10 ml de benzène, 4 fois avec du benzène à 5% d'éther et 3 fois avec du benzène à 10% d'éther) du benzène à 20% d'éther a entraîné l'allophanate dans les fractions 12 et 13. F. 179–180°. Recristallisé dans du méthanol à 90%, F. 180–181°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ Calculé C 60,79 H 8,16% Trouvé C 60,71 H 8,09%

b) *En partant de l'allophanate de l' α -ambrinol F. 184°*. 735 mg de cet allophanate dissous dans 33 ml de CCl_3H ont été époxydés par une solution de 434 mg (118%) d'acide perbenzoïque dans 15 ml de CCl_3H à 0°. Après 20,5 h, le produit avait consommé 360 mg de peracide ce qui correspond à un taux d'oxydation de 100%. Après lavage à neutralité, etc., le produit a été chromatographié comme indiqué sous a). On a obtenu 98 mg F. 175–176°. Après cristallisation dans l'acétate d'éthyle on a obtenu 73 mg, F. 181–181,4°. En mélange avec le produit sous a): F. 180–180,8°. Les spectres IR. des deux produits étaient identiques.

6. *Distillation fractionnée dans la petite colonne Podbielniak* (long. 60 cm, \varnothing 8 mm, ~ 35 plateaux théoriques). Fraction utilisée 1. b) 2°. Vide 5 mm, durée 38 h. Reflux: Distillat = 100:1 pour commencer, ensuite 70:1 jusqu'à la fraction 15 et finalement 50:1 jusqu'à la fin. Les fractions ont été caractérisées à l'aide de leurs indices de réfraction. Un certain nombre d'entre elles ont été redistillées et caractérisées par leur réfraction à 20°, leur densité à 20° et leur spectre IR.

Les résidus cristallisés ont été pressés sur une plaque poreuse. F. 56–58°. Des fractions 2 et 19, on a fait des allophanates. Le rapport entre les quantités d'allophanates à F. > 180° et F. < 162 était de 4:3.

7. *Distillation dans une colonne Widmer-Claisen*. 19,7 g de la fraction 1. a) 2° Eb. 66–67°/0,01 Torr, ont été distillés dans un ballon *Widmer-Claisen*. Eb. 0,1 Torr: 1° 75–75,5°, 1,35 g; 2° 75,5–76°, 13,65 g, $d_4^{20,5} = 0,9670$, $n_D^{20} = 1,5006$; 3° 76–78°, 0,9 g; 4° 83–92°, 2,8 g. La fraction 2 a servi à la réduction 6 sous chiffre 2. La fraction 4 a cristallisé en partie. Après filtration les cristaux (0,9 g) ont été recristallisés dans de l'éther de pétrole (30–50°): 0,5 g, F. 58–59°. Après sublimation à 50°/0,12 Torr, F. 58–60° (0,45 g). Spectre IR. v. fig. 2, n° 5a.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ Calculé C 80,35 H 11,41% Trouvé C 80,15 H 11,45%

Tableau II.

Fr.	ml	n_D	t°	Eb. 11 Torr	n_D^{20}	d_4^{20}	Spectre IR.
1	0,78	1,4964	19,5	111—112°	1,4955	0,9637	Fig. 2, N° 7
2	1,04	74	19				
3	1,28	70	19	113—114°	69	40	
4	1,04	74	19				
5	1,04	70	19				
6	1,04	73	19,5	114—115°	71	53	
7	1,10	75	19,5				
8	1,10	75	20				
9	1,16	75	20	113—114°	71	41	
10	2,02	75	20				
11	2,02	75	20				
12	5,05	75	20	114—115°	73	37	
13	2,05	90	19,5				
14	3,00	90	19,5				
15	5,00	90	19,5	114—115°	74	34	
16	5,13	85	20				
17	3,30	86	20				
18	5,00	90	19,5				
19	2,60	94	19,5	115—116°	77	52	
20	5,00	90	19,5				
21	5,00	90	19,9				
22	5,00	96	20				
23	2,00	1,5036	19,7				
24	0,60	50	18	118—119°	1,5033	51	
Rés.	5,50	—	—	crist.	43		Fig. 2, N° 5
T	67,85			F. 56—58°			

8. *Synthèse du γ -ambrinol.* 2,5 ml d'une solution à 25% de CH_3Br dans l'éther ont été ajoutés à 150 mg Mg. Après avoir refroidi la solution à -10° , on a introduit une solution de 1 g de diméthyl-1,1-*A*^{5,10}-octalone-6⁹)¹⁰) optiquement active ($d_4^{19,6} = 1,005$, $n_D^{20} = 1,5150$; $[\alpha]_D^{19} = -0,1^\circ$; phénylsemicarbazone: F. 195°; semicarb.: F. 204°) dans 10 ml d'éther absolu. Après repos de 2 h, on a chauffé 30 min à ébullition. Après refroidissement, on décomposa l'organomagnésien par ClH n. Obtenu 1,021 g de produit. Celui-ci fut chauffé 1 h à reflux avec une solution de 1 g réactif T de Girard dans 10 ml de méthanol contenant 1 ml CH_3COOH . Ensuite, le produit de réaction a été jeté sur 100 g d'eau glacée contenant 1,04 g de KOH (90%), puis extrait 3 fois à l'éther. Obtenu 0,69 g de produit non-cétonique. La solution aqueuse a été acidulée avec ClH et extraite à l'éther. Produit cétonique 0,30 g. Les parties non-cétoniques ont été distillées. Eb. 0,09 Torr: 1° bain 75° , 256 mg; 2° bain $76-84^\circ$, 186 mg; 3° bain 98° , 118 mg crist. F. 59—60°. Les fractions 1 et 2 étaient des hydrocarbures:

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$ Calculé C 88,55 H 11,44% Trouvé C 87,32 H 11,32%

Après chromatographie et distillation, 741 mg provenant d'un autre essai ont été réduits avec 45 mg PtO_2 dans 25 ml CH_3COOH à température et pression ordinaires. Absorption 184 ml (95%). Le produit donnait encore une légère coloration au tétranitrométhane. Ici encore, la réduction n'a donc pas été complète. $d_4^{24,8} = 0,8857$; $n_D^{24,8} = 1,4791$; M_D calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ 57,83; trouvé 57,74.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}$ Calculé C 86,58 H 13,42% Trouvé C 86,70 H 13,27%

La fraction 3 contenait le γ -ambrinol. Il a été purifié par deux chromatographies sur Al_2O_3 (III et II) et une sublimation à 50°/0,01 Torr. F. 61–61,5°. Spectre IR. v. fig. 2, n° 6.

$C_{13}H_{22}O$ (V) Calculé C 80,35 H 11,41% Trouvé C 80,21 H 11,34%

En mélange avec le produit obtenu sous chiffre 6, F. 58–59°, le γ -ambrinol F. 59–61°. 30 mg ont été réduits avec 16 mg PtO_2 réd. préalablement dans 10 ml AcOH à 23,5° et sous 731 mm. Absorbé en 6 h 3,9 ml H_2 (~ 100% de la théorie).

9. *Déshydrogénation de l'ambrinol méthylé sur la double liaison.* a) *Introduction du CH_3 – sur la double liaison.* 4,17 g d' α, β, γ -ambrinol ont été dissous dans 40 ml de chloroforme. A la solution refroidie à -10° on a ajouté 3,44 g de brome dissous dans 34 ml de chloroforme. Après avoir distillé le dissolvant dans le vide et à froid, la couleur du produit passa du jaune clair au rouge. Pour chasser le CCl_3H complètement, on a ajouté d'abord 30 ml d'éther de pétrole et ensuite 30 ml d'éther, en distillant chaque fois le dissolvant dans le vide. Après dissolution du résidu dans 30 ml d'éther, on a décanté une couche lourde de 627 mg fortement colorée en rouge, qui contenait 296 mg BrH et qui était soluble dans l'eau. La solution étherée a été versée sur une solution organomagnésienne préparée avec 7,5 g Mg et 30 g CH_3Br dans 120 ml d'éther. Après avoir chauffé 48 h à reflux, on a décomposé le produit de réaction avec 250 g de glace et H_2SO_4 dilué. Après le traitement habituel, on a obtenu 3,854 g ne contenant plus de brome. Eb. 105–110°/12 Torr, 3,24 g.

b) *Déshydrogénation en tétraméthyl-naphtalène.* Les 3,24 g ont été chauffés dans un ballon muni d'un tube ascendant avec 0,6 g de palladium sur charbon (*Fluka*) dans un bain de plomb. A 180°, forte réaction et formation d'un peu d'eau qu'on a enlevée avec du papier filtre. Après 20 h de chauffage à 260–280°, on a extrait le produit de réaction à l'éther: 2,80 g. Distillation dans un ballon *Vigreux* de 5 ml: Eb. 120°/12 Torr; 2,71 g, $d_4^{20} = 0,9340$, $n_D^{20} = 1,5260$.

Trinitrobenzolate: A une solution filtrée de 3 g de trinitrobenzène (*Fluka*, purum pour analyse) dans 150 ml d'éthanol, on a ajouté 2,66 g du produit précédent, dissous dans 20 ml d'éthanol. Il n'y a pas eu de cristallisation. La déshydrogénation n'a été que partielle. L'éthanol a été distillé dans le vide et les résidus extraits à l'éther de pétrole 30–50°. L'hydrocarbure partiellement déshydrogéné et le trinitrobenzolate entraient ainsi en solution, tandis que le trinitrobenzène en excès restait non-dissous. Après concentration de la solution, le trinitrobenzolate a cristallisé. Après recristallisation dans 15 ml d'éthanol, 143 mg F. 153–155°.

$C_{15}H_{17}O_6N_3$	Calculé C 59,53	H 4,47	N 10,96%
$C_{20}H_{19}O_6N_3$	Calculé „ 60,45	„ 4,82	„ 10,58%
	Trouvé „ 60,35	„ 4,81	„ 10,74%

Pour récupérer le tétraméthyl-naphtalène on a filtré le benzolate sur Al_2O_3 . Après sublimation F. 40–40,5°. Spectre UV. v. fig. 7.

$C_{14}H_{16}$ Calculé C 91,25 H 8,75% Trouvé C 90,93 H 8,62%

Styphnate: F. 132°; recrist. dans l'éthanol, F. 132–133°.

10. *Réaction de l'époxy- α -ambrinol VI avec l'acide formique et oxydation du produit d'hydrolyse.* a) *Réaction avec l'acide formique.* 6 g d'époxy- α -ambrinol (F. 51–54°) ont été mélangés à froid à 6,5 g $HCOOH$ 100%. La température monta rapidement à 50°. Après 5 min la réaction était terminée. On a laissé reposer 1 h. Après le traitement habituel, on a isolé 6 g de produit. Eb. 10 Torr: 1° 120–122°, 2,25 g; 2° 124–125° (130), 0,83 g; 3° 134–168° (180), 1,09 g; 4° résidu 1,85 g.

$C_{14}H_{24}O_4$	Calculé C 65,6	H 8,4 %	I.E. 219
$C_{13}H_{22}O_2$	Calculé „ 74,23	„ 10,54%	„ 0
$C_{13}H_{20}O$	Calculé „ 81,3	„ 10,4 %	„ 0
Fraction 1	Trouvé „ 76,6	„ 11,19%	„ 47,8
Fraction 3	Trouvé „ 72,56	„ 11,19%	„ 149

Les 3 fractions ont été réunies et réduites catalytiquement avec 0,1 g PtO₂ dans 40 ml d'éthanol fin. Absorbé à 18° et 864 mm 118 ml H₂. Calculé pour 1 A 426 ml. Distillation sous 9 Torr: 1° 118—128°, 2,96 g; 2° 158—170°, 0,44 g; résidu 0,35 g. Fraction 1 I. A. 0,7, I. E. 20,3.

b) *Oxydation*: 2,9 g de la fraction 1 ont été dissous dans 18 ml de benzène et 27 g d'acide acétique glacial auquel on avait ajouté 0,65 g d'hydrogénosulfate de potassium. A cette solution, on a ajouté peu à peu 2,5 g CrO₃ dissous dans 1,35 ml d'eau et 27 g CH₃COOH. Temp. +6°. Après 1 h $\frac{1}{2}$ on a versé sur de l'eau glacée. Après le traitement habituel, on a retrouvé 2,1 g de produit neutre. Indice d'oximation, calculé sur C₁₃H₂₂O₂ (210), 71% CO.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: F. 184—184,5° (orange).

C₁₉H₂₄O₅N₄ Calculé C 58,75 H 6,23% Trouvé C 58,76 H 6,46%

Semicarbazone: obtenu 290 mg en partant de 770 mg de cétone brute; F. 192—193°.

C₁₄H₂₃O₂N₃ Calculé C 63,37 H 8,74 N 15,84%
Trouvé ,, 63,65 ,, 8,59 ,, 15,94%

Triméthyl-1,1,6-époxy-6,10-décalone-4 (XIV). 290 mg de semicarbazone F. 193° ont été introduits dans un mélange de 500 mg d'anhydride phtalique, 7,5 ml CCl₃H et 3 ml H₂O. On a chauffé le tout 2 h au b. m. Après avoir filtré le mélange réactionnel, la couche chloroformique a été lavée à neutralité avec NaOH 10% et H₂O. Après évaporation du solvant, on a obtenu 270 mg d'une huile passant à 125—126°/7 Torr, 200 mg. Le produit cristallisait spontanément, F. 49—51°. Spectre IR. v. fig. 4, n° 8; spectre UV. v. fig. 3.

C₁₃H₂₀O₂ (XIV) Calculé C 74,96 H 9,68 «H» 0%
Trouvé ,, 74,52 ,, 9,76 ,, 0,10%

Le produit ne donnait aucune coloration avec le tétranitrométhane. L'odeur avait une note curieuse, un peu empyreumatique.

11. *Réaction de l'époxy- α -ambrinol VI avec l'acide acétique. Monoacétate XVI du triol XVII*. 1 g d'époxy- α -ambrinol VI, F. 56°, a été dissous dans 20 ml d'acide acétique. Après repos de 60 h à 15°, l'acide a été évaporé dans le vide. Le résidu, après lavage à neutralité, etc., a donné 1,2 g de cristaux collants. Par digestion à l'éther de pétrole 30—50° on a pu les séparer en 320 mg de produit soluble, liquide (I. A. 0,2, I. E. 10,8) et 867 mg de cristaux insolubles, F. 154—158°. Par recristallisation dans l'acétate d'éthyle, on a obtenu 380 mg F. 156—160°. Recristallisé: F. 159—161° (constant). Spectre IR. v. fig. 4, n° 11.

C₁₅H₂₆O₄ (XVI) Calculé C 66,63 H 9,69% Trouvé C 66,34 H 9,51%

Saponification: 440 mg de liqueurs-mères ont été saponifiées. Trouvé I. A. 6,6, I. E. 199; calculé 207. Le produit saponifié a été recristallisé dans l'acétate d'éthyle: F. 175,5—176,5°. Pas d'abaissement du F. en mélange avec un triol de même F., obtenu par saponification des résidus provenant de la distillation de l'époxy-ambrinol¹⁹⁾.

Acétylation du triol XVII. On a laissé reposer 12 h à 25° un mélange de 1 g de triol, 4 g d'anhydride acétique et 1 g de pyridine. Après le traitement habituel, on a obtenu 0,96 g d'une poudre blanche, F. ~ 140°. Après recristallisation dans l'éthanol, F. 157—159°. En mélange avec le mono-acétate XVI du triol, F. 156—160°, le F. n'est pas changé.

12. *Transformation du monoacétate XVI en ionène XVIII*. 5,8 g de produit des liqueurs-mères de la préparation du monoacétate XVI (prov. de deux nouveaux essais), solubles dans l'éther de pétrole (I. A. 1,5, I. E. 142), ont été chauffés 7 h à reflux dans 60 ml de benzène en présence de 0,2 g d'acide toluènesulfonique. Il s'est formé tout de suite un fort trouble dans le séparateur d'eau, signe que la déshydratation a probablement lieu au début de la réaction. Après lavage à neutralité, la solution benzénique a été distillée et les 5,2 g de produit de réaction, fractionnés. Eb. 0,1 Torr: 1° 73—80°, 1,9 g; 2° 80—120°,

¹⁹⁾ Voir une prochaine communication.

0,77 g; 3° 120—145°, 1,10 g; résidu 1,43 g. La fraction 1 a été distillée 2 fois pendant 3 h sur sodium. Eb. 118—119°/15 Torr, 0,65 g, $d_4^{24,5} = 0,9344$, $n_D^{24,5} = 1,5205$; spectre IR. v. fig. 4, n° 9; spectre UV. v. fig. 5, n° 1.

$C_{13}H_{18}$	Calculé C 89,59	H 10,41%	M_D 56,43
	Trouvé „ 89,37	„ 10,59%	„ 56,65

La même opération a été exécutée avec 4,35 g de monoacétate cristallisé insoluble dans l'éther de pétrole. On n'a pas pu observer de formation d'eau. A la fin, le produit de réaction a cristallisé. On a pu le séparer en 3,4 g de cristaux F. 158—160° et en 0,6 g, Eb. 170—171°/12 Torr.

*Ionène préparé selon Tiemann*¹³): Eb. 10 Torr: 1° 104—106°, 0,15 g; 2° 106—108°, 0,47 g, $d_4^{20,2} = 0,9303$, $n_D^{20} = 1,5231$; 3° 108—109°, 0,47 g, $d_4^{21,2} = 0,9333$, $n_D^{21,5} = 1,5250$. Spectre IR. v. fig. 4, n° 10; spectre UV. v. fig. 5, courbe 2. M_D calc. 56,43; trouvé 57,13.

13. *Chromatographie de l'ambrinol*. 3 g d'ambrinol spécialement préparé en partant d'une semicarbazone de dihydro- γ -ionone F. 191—192,5°, $d_4^{22} = 0,9629$, $n_D^{21,5} = 1,4986$, Eb. 75—76°/0,15 Torr et ne contenant d'après le spectre IR. que d'infimes traces de cétone, ont été chromatographiés sur 120 g Al_2O_3 (*Woelm*), act. II. Des 33 fractions, nous avons examiné les groupes de fractions:

- 1° 6, 7 et 8 (éluées avec éther pétr.-benzène 9:1), spectre UV., v. fig. 6, courbe 1:
468 mg dist. C 80,19 H 11,60%
- 2° 23 et 24 (éluées avec benzène 100%), spectre UV., v. fig. 6, courbe 2:
279 mg dist. C 80,28 H 11,45%
- 3° 26 (éluée avec éther sulf. 100%), spectre UV., v. fig. 6, courbe 3:
435,5 mg dist. C 79,97 H 11,46%
- 4° 29, 30 et 31 (éluées avec acétate d'éthyle), spectre UV., v. fig. 6, courbe 4:
270 mg crist. F. 60—62°

Les spectres IR. des trois premières fractions étaient pratiquement identiques. Le groupe de fractions 4 contenait le γ -ambrinol.

14. *Préparation de l'éther éthylique de l'ambrinol*. Une solution de 2,4 g de dihydro- γ -ionone et de 1 g ClH dans 40 ml d'éthanol a été laissée reposer à 0° pendant 24 h. Après le traitement habituel, les 2,9 g de produit de réaction ont été distillés 2 fois sur du sodium. Après une nouvelle distillation, Eb. 118—120°/8 Torr, 2,2 g, une chromatographie sur Al_2O_3 (act. I) *Woelm* a fourni 30 fractions. Les fractions 3 à 13 éluées à l'éther de pétrole contenaient 1,23 g d'éther d'ambrinol.

Eb. 114—114,5°/8 Torr, $d_4^{20} = 0,9262$, $n_D^{21} = 1,4828$. M_D calculé pour $C_{15}H_{26}O$ \overline{I} 68,24; trouvé 68,85.

$C_{15}H_{26}O$	Calculé C 81,00	H 11,79%	OC_2H_5 20,03%
	Trouvé „ 80,95	„ 11,65%	„ 19,70%

L'odeur du produit était faible et peu intéressante. Au bout d'un an, il était résinifié.

SUMMARY.

It has been shown that ambrinol is composed of at least two and probably three double-bond-isomers. In this mixture we have been able to identify the presence of α - and of γ -ambrinol, having the constitutions of 1,1,6-trimethyl-6-hydroxy-1,2,3,5,6,7,8,9- and -1,2,3,4,7,8,9,10-octahydronaphthalene (III and V) respectively.

Laboratoires de la Maison *Firmenich & Cie*,
Genève
et Laboratoire de Chimie organique de l'E. P. F.,
Zurich.