

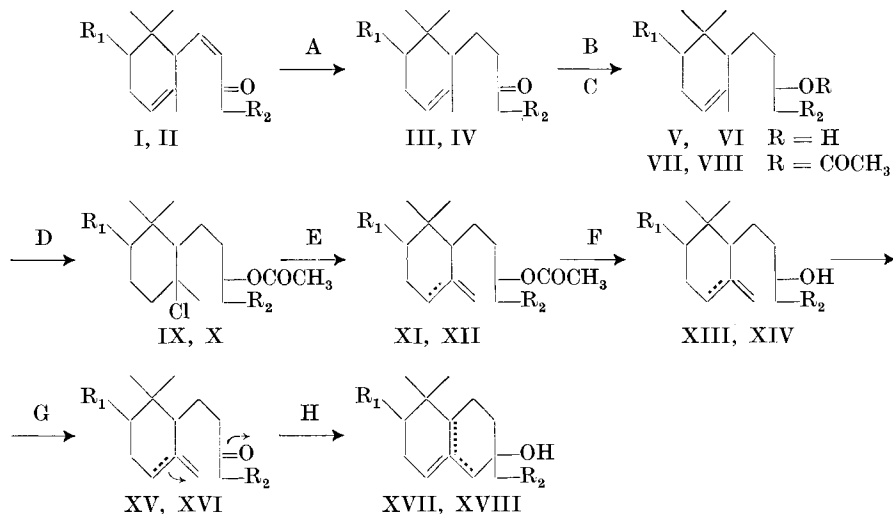
22. Odeur et constitution XVII¹).

Préparation de la méthyl-2₄-dihydro- γ -ionone et de la trans-2,6-dihydro- γ -irone et leur cyclisation en produits bicycliques

par M. Stoll, M. Hinder et B. Willhalm.

(14 XII 55)

Afin de pouvoir comparer l'odeur du mélange des ambrinols¹) avec celle des mélanges des diméthyl-1,1-éthyl-6-hydroxy-6-octalènes (XVII) d'une part et celle des tétraméthyl-1,1,2,6-hydroxy-6-octalènes (XVIII) d'autre part, nous avons soumis la méthyl-2₄-dihydro- α -ionone (III) et la dihydro- α -irone (IV) aux mêmes transformations auxquelles avait été soumise précédemment la dihydro- α -ionone²).



Dans les formules I, III, V, VII, IX, XI, XIII, XV, XVII R₁ = H, R₂ = CH₃.
 Dans les formules II, IV, VI, VIII, X, XII, XIV, XVI, XVIII R₁ = CH₃, R₂ = H.

Dans les trois séries d'opérations, les réactions A, B, C, D, F et G sont semblables au point de vue des rendements.

La déshydrohalogénéation E par contre présente de nettes différences dans les trois cas. C'est le chloro-acétate, dérivé de l'ionone, qui donne les meilleurs rendements en isomère γ (env. 60%), suivi du produit X dérivé de l'irone (env. 53%) et finalement de IX, dérivé de la méthyl-2₄-ionone (env. 11%). Soulignons toutefois que

¹) Communication XVI, Helv. **39**, 183 (1955).

²) Helv. **38**, 1587 (1955).

nous avons établi ces rendements en isomères γ non pas après la déshydrohalogénéation E, mais seulement après l'oxydation G, par précipitation des semicarbazones et isolement des dérivés des isomères γ . Nous excluons donc dans notre raisonnement l'éventualité d'une isomérisation considérable de la double liaison hémicyclique pendant la saponification et l'oxydation chromique.

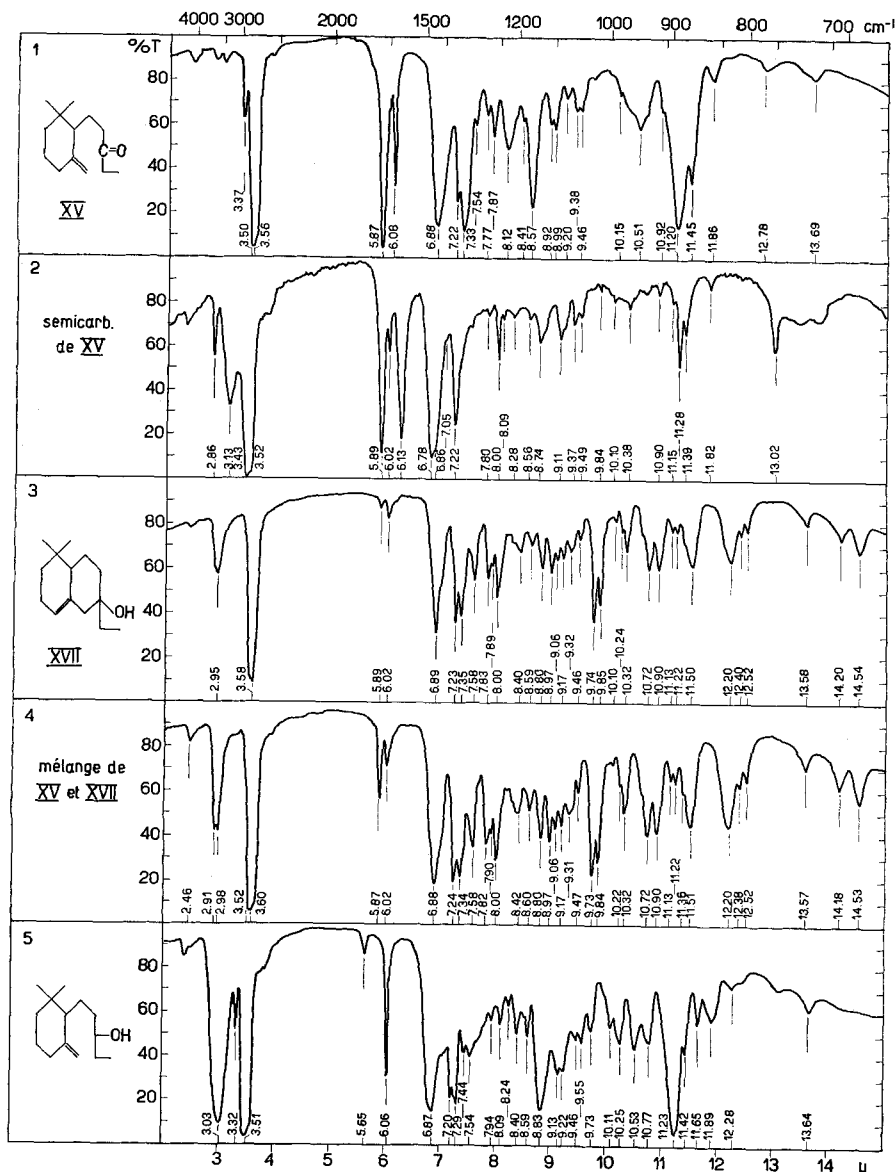


Fig. 1.

La présence de la double liaison hémicyclique est nettement visible dans les spectres infrarouges³⁾ des cétones XV et XVI et dans ceux de leurs semicarbazones (XV: fig. 1, n° 1: $\nu(\text{CH})$ 3,37 μ , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 6,08 μ , $\delta(\text{CH})$ 11,20 μ ; semicarbazone de XV: fig. 1, n° 2: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 6,02 μ , $\delta(\text{CH})$ 11,28 μ ; XVI: fig. 2, n° 7: $\nu(\text{CH})$ 3,25 μ , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 6,02 μ , $\delta(\text{CH})$ 11,20 μ ; semicarbazone de XVI: fig. 2, n° 6: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 6,03 μ , $\delta(\text{CH})$ 11,21 μ). Les semicarbazones de F. 197–199° et de F. 172°, toutes les deux très peu solubles dans le méthanol, sont donc bien celles des isomères γ XV et XVI.

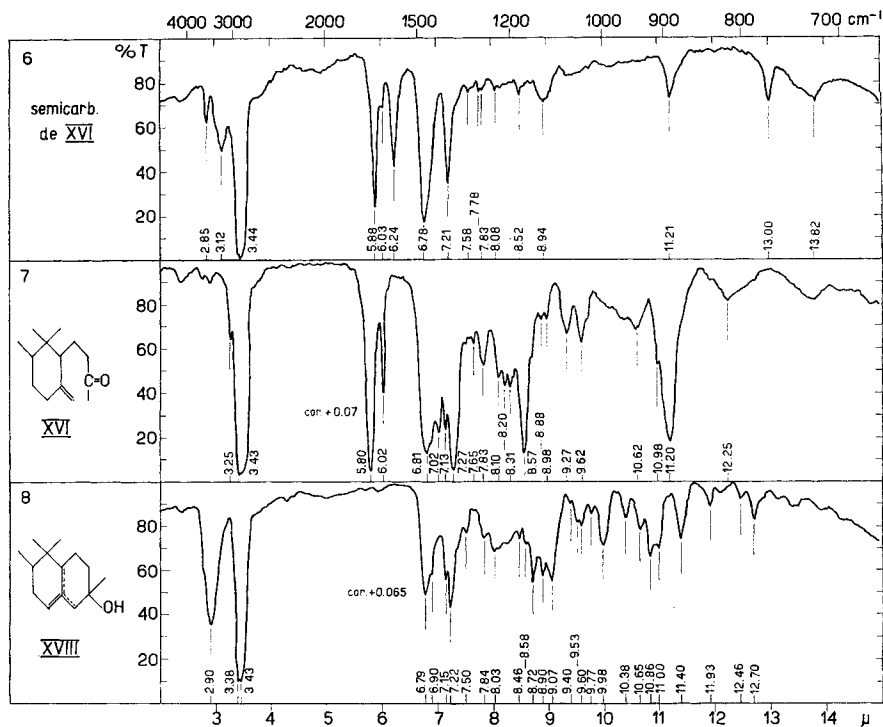


Fig. 2.

L'isomérisation H se présente aussi différemment dans les trois cas. Ici c'est l'éthylcétone XV qui se cyclise le plus facilement, la dihydro- γ -irone (XVI) le plus difficilement, et la dihydro- γ -ionone occupe une place intermédiaire (voir partie expérimentale sous 7a, 17 et Helv. **38**, 1592 (1955)). La facilité de l'isomérisation de XV en XVII s'est manifestée lors d'un essai de purification de la cétone XV par une chromatographie sur de l'oxyde d'aluminium neutre (les eaux de lavage d'un échantillon avaient un pH de 7,3). Le produit sortant de

³⁾ Ces spectres ont été pris sur un spectrographe «Baird double beam» à l'E.P.F. à Zurich dans les laboratoires du Prof. L. Ruzicka, à qui nous adressons ici nos vifs remerciements.

la colonne donna le spectre IR. de la fig. 1, n° 3, comportant déjà une forte bande d'hydroxyle (2,98 μ) à côté d'une petite bande de cétone (5,87 μ). Par boratisation, les parties alcooliques ont pu être séparées des parties cétoniques. D'après leur spectre IR. (fig. 1, n° 4), elles sont en tout point identiques au produit d'isomérisation XVII, obtenu par hydrolyse de la semicarbazone F. 199° suivie d'une isomérisation au moyen de l'acide phtalique et de la vapeur d'eau.

La dihydro- γ -ionone par contre ne se cyclise pas du tout sur l'oxyde d'aluminium. Nous ne connaissons pas le comportement de la dihydro- γ -irone dans ces conditions, mais nous pensons qu'elle sera indifférente envers l'alumine, sa cyclisation étant bien plus difficile que celle de la dihydro- γ -ionone.

Comme nous venons de le voir, la cyclisation de ces cétones δ , ε -non-saturées dépend dans une large mesure de la structure de la molécule. On peut mettre cette cyclisation en parallèle avec celle de produits à deux doubles liaisons en 1,5⁴), et il sera intéressant de voir si elle se laisse réaliser dans d'autres cas, notamment dans la série des diterpènes, des triterpènes et des stéroïdes.

Le spectre IR. de XVIII (fig. 2, n° 8) présente une ressemblance avec celui de l'ambrinol jusqu'à environ 9 μ . Au delà de 11 μ , les deux spectres sont nettement différents.

Le méthyl-2₄-dihydro- γ -ionol pur (spectre IR. v. fig. 1, n° 5) ne possède presque pas d'odeur et le dihydro- γ -irol n'a qu'une odeur de puissance moyenne.

Les odeurs des cétones XV et XVI sont semblables à celle de la dihydro- γ -ionone. Par contre, celles des alcools XVII et XVIII diffèrent beaucoup de celle de leur homologue inférieur. Leurs notes sont tout à fait différentes, sans intérêt, et la puissance a disparu.

Partie expérimentale.

(Les F. ont été pris dans un bloc en Cu avec des thermomètres normaux raccourcis, sans correction.)

1. *Méthyl-2₄-dihydro- α -ionone (III)*. 584,4 g de méthyl-2₄- α -ionone (I) (spectre UV.: max. = 225 m μ ; log ε = 4,05) ont été dissous dans 2500 ml d'alcool et réduits en présence de 170 g, puis encore 100 g de catalyseur nickel sur terre d'infusoires (à 20% Ni) avec 51,9 l H₂ (1027 Torr et 26–29°, correspondant à 102% de la théorie). Après filtration suivie de 4 rinçages du catalyseur à l'alcool, la solution a été distillée. Les 565 g de produit ont été rectifiés. Eb. (78)–83–91°/0,02–0,01 Torr, 555 g; $d_4^{22,5}$ = 0,9179, n_D^{22} = 1,4825. M_D calculé pour C₁₄H₂₄O $\overline{1}$ 64,19; trouvé 64,74.

Semicarbazone: F. 151,5–152° (CH₃OH et H₂O).

C ₁₅ H ₂₇ ON ₃	Calculé	C 67,88	H 10,26	N 15,83%
	Trouvé	„ 67,84	„ 10,29	„ 16,04%

2. *Méthyl-2₄-dihydro- α -ionol (V)*. On a introduit dans une suspension de 33,5 g LiAlH₄ dans 2000 ml d'éther absolu une solution de 552,8 g de méthyl-2₄-dihydro- α -ionone (III) dans 1500 ml d'éther absolu. Puis on a chauffé le tout au reflux pendant 70 min. Après décomposition à l'eau et traitement habituel, on a obtenu 558 g (100%) de V.

⁴) Voir résumé de H. Schinz, *Chimia* **5**, 107 (1951).

3. *Dérivé acétylé VII*. 553,8 g de V brut ont été mélangés à 554 g de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ distillé et 3 ml de pyridine, puis chauffés lentement à 100–130° (bain d'huile). Aussitôt la réaction en marche, on a ôté le bain d'huile pour le remettre dès que la réaction s'est calmée. Après 15 min environ, la réaction était terminée. On a alors distillé l'acide acétique, d'abord à pression ordinaire, ensuite sous 15 Torr jusqu'à la température du bain de 120°. Pour finir, le produit de réaction a été distillé dans un vide de 0,01 Torr: 1° 73–78°, 105,76 g (I. E. = 203); 2° 82–88°, 467,35 g (I. E. = 217,4 corresp. à 98% de la valeur théorique); 3° 88–103°, 76,26 g (I. E. = 221,3 corresp. à 100% de la valeur théorique). Fr. 2: $d_4^{24,3} = 0,9315$, $n_D^{23} = 1,4687$; fr. 3: $d_4^{24,8} = 0,9319$, $n_D^{23,2} = 1,4666$.

M_D calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2$ \bar{M} 75,07, trouvé 75,02.

La première fraction a été réacétylée de la même manière.

4. *Chlorure IX*. On a dissous 625 g du produit VII dans 2500 g d'acide acétique glacial. On a ensuite abaissé la température de ce mélange à +14° avant d'introduire un fort courant de ClH gazeux. Par refroidissement extérieur, on a empêché la température de dépasser +15°. Après 1 h 30 min, la température tomba à +11° et la solution se trouva presque saturée de ClH . On l'a maintenue encore pendant 3 jours entre 14 et 18° en la saturant de temps à autre avec du gaz chlorhydrique. Puis le tout fut versé sur 5 kg de glace et extrait 4 fois à l'éther (env. 7,5 l au total). Après des lavages à l'eau, au carbonate et à l'eau on a évaporé l'éther, puis éliminé tout produit facilement volatil par action du vide ordinaire, puis du vide poussé en chauffant légèrement sans dépasser 60°. On a obtenu finalement 666 g de produit neutre (93,3% de la théorie). Une extraction supplémentaire des eaux ne livra plus que 300 mg.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Cl}$	Calculé	Cl 12,28%	I. A. 0	I. E. 388,4
(288,85)	Trouvé	,, 11,50%	,, 0,3	,, 332,6

Les I. E. trouvés après deux h et après 4 h de saponification ont été identiques. Le produit saponifié ne contenait plus de chlore. Dans les eaux de saponification, on détermina selon *Volhard* 11,2% de Cl.

5. *Mélange des dérivés acétylés des méthyl-2₄-dihydro- α - et - γ -ionols (XI)*. 660 g de chlorure IX brut ont été chauffés à 125–128° avec une suspension de 1250 g de laurate de potassium⁵⁾ finement pulvérisé et séché dans 2000 ml de xylène abs. pendant 20 h, avec agitation mécanique. On poussa ensuite la température pendant 4 h à 145°, puis également pendant 4 h à 150°, et finalement à 160° pendant 1 h. Le produit de réaction formait une masse semi-liquide qui fut transvasée dans un bûcher et filtrée à l'aide d'un *Buchner* plongeant. Les parties solides furent triturées avec 1500 ml de xylène et filtrées à nouveau. On a extrait les parties solides encore 4 fois avec 2–3 l d'éther en agitant chaque fois jusqu'à obtention d'une masse uniforme que l'on a filtrée de la même façon. Les extraits réunis ont été lavés à l'eau, au carbonate de sodium et à l'eau. Après distillation de l'éther et du xylène, le produit a été rectifié dans une colonne *Vigreux*. Deux rectifications ont fourni 456,6 g d'un produit: Eb. 75–95°/0,05 Torr, $d_4^{21,2} = 0,9319$, $n_D^{21,5} = 1,4685$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2$ Calculé I. A. 0 I. E. 221,9 Trouvé I. A. 0 I. E. 207,6

6. *Mélange des méthyl-2₄-dihydro- α - et - γ -ionols (XIII)*. 450 g du produit XI ont été saponifiés à froid (20–25°) avec une solution de 163 g de KOH en pastilles dans 4500 ml d'alcool pendant 18,5 h. Après neutralisation au pH 7,1 avec 327 ml ClH 10%, on a distillé l'alcool. Le résidu a été extrait à l'éther, puis, après lavage à neutralité, etc., distillé dans le vide. Eb. 0,1–0,06 Torr: 1° 67°, 1,61 g; 2° 68–80°, 197,45 g; 3° 78,5–80°, 172,36 g; résidu 3 g.

Fr. 2: $d_4^{20,1} = 0,9187$, $n_D^{20,5} = 1,4852$; fr. 3: $d_4^{20,4} = 0,9194$, $n_D^{21,5} = 1,4832$.

7. *Méthyl-2₄-dihydro- γ -ionone (XV)*. 80 g de la fraction 2 et 70 g de la fraction 3 ci-dessus ont été dissous dans 1500 g d'acide acétique glacial et 1000 ml de benzène, auxquels on a ajouté 35 g KHSO_4 dissous dans 225 ml H_2O . Après avoir refroidi le tout à

⁵⁾ Le produit contenait un léger excès d'acide laurique.

3–5°, on a introduit sous agitation mécanique une solution de 126 g CrO₃ dans 75 ml d'eau et 1400 g d'acide acétique, de façon que la température ne dépassât pas 7°. Durée 2 h. A la fin, la température était retombée à +2°. Le tout a été versé sur 3 kg de glace et 2 l d'eau, soigneusement extrait au benzène, et la solution benzénique, lavée à l'eau, au carbonate de sodium et à l'œur. Après distillation du benzène, le produit a été rectifié sous 0,07 Torr. Fraction de cœur Eb. 62–79°, 111,66 g $d_4^{21,5} = 0,9253$, $n_D^{21} = 1,4769$. Par oximation on a trouvé 79,7% de cétone.

Semicarbazone: 52,1 g de fraction de cœur ont donné, après évaporation de l'alcool et lavage de la semicarbazone à l'éther de pétrole, 8,73 g de produit cristallisé F. 184° et 47,57 g de résidus dans les liqueurs-mères. Par recristallisation dans 250 ml de méthanol, les parties cristallisées donnèrent 5,82 g, F. 191,5–193°. Une deuxième cristallisation dans 200 ml de méthanol fournit 3,93 g, F. 196,5–199°. Après une troisième cristallisation, F. 197,5–199,5° (sous vide 199–200°). Spectre IR. v. fig. 1, n° 1.

$C_{15}H_{27}ON_3$	Calculé	C 67,88	H 10,26	N 15,83%
(265,39)	Trouvé	,, 67,69	,, 10,40	,, 15,81%

a) *Hydrolyse de la semicarbazone et isomérisation de la méthyl-2,4-dihydro-γ-ionone*. 22 g d'anhydride phtalique ont été traités à la vapeur d'eau jusqu'à disparition complète de toute odeur. Ensuite on a ajouté 4,235 g de semicarbazone F. (sous vide) 199–200°. Après avoir distillé 4,5 l d'eau, on a extrait le produit de réaction à l'éther de pétrole; 2,816 g (85%). Par oximation on n'a déterminé dans ce produit que 27% de parties cétoniques.

b) *Boratisation*. 2,52 g de ce produit distillé à la vapeur d'eau ont été mélangés à 6 ml de borate d'éthyle neutre et chauffés lentement à 140°. 30 min plus tard, l'excès de borate a été distillé, puis on a prudemment fait le vide (mousse), qu'on a augmenté graduellement dans la mesure où la mousse le permettait. Finalement on a distillé les parties non alcooliques sous 0,01 Torr: Eb. 57–63° (bain jusqu'à 100°), 730 mg (29% de parties cétoniques). Résidu 1933 mg (esters boriques des parties alcooliques).

α) *Parties cétoniques*. Ces 730 mg ont été mélangés à 1237 mg de produit issu d'une opération identique. Le tout a été soumis à une seconde boratisation qui n'a donné plus qu'une quantité infime d'ester borique non distillable, preuve que le produit ne contenait plus de corps hydroxylés. Le distillat a été dissous dans l'éther, lavé au carbonate et à l'eau et redistillé. Eb. 52–54°/0,01 Torr, 1793 mg. Spectre IR. v. fig. 1, n° 4.

$C_{14}H_{24}O$ (VIII) (208,33)	Calculé	C 80,71	H 11,61%	Trouvé C 80,74	H 11,91%
---------------------------------	---------	---------	----------	----------------	----------

1,76 g de la cétone ont été chromatographiés sur 65 g d'Al₂O₃ (*Woelm*, act. II). Les fractions éluées à l'éther de pétrole-benzène et benzène-éther (1:1) (900 mg), ont été distillées deux fois dans une colonne *Craig*. Bain 72°, 0,002 Torr, 420 mg. Spectre IR. v. fig. 1, n° 2.

$C_{14}H_{24}O$ (208,33)	Calculé	C 80,71	H 11,61%	Trouvé C 80,76	H 11,95%
--------------------------	---------	---------	----------	----------------	----------

Il s'agit d'un mélange de peu de cétone avec beaucoup de parties alcooliques (voir plus bas sous γ).

β) *Parties alcooliques de la scission de la semicarbazone*. Les 1933 mg d'esters boriques non distillables ont été dissous dans 50 ml d'éther et agités à froid pendant 10 h avec 50 ml Na₂CO₃ 10%. Obtenu 1798 mg, incomplètement saponifiés. Ce produit, mélangé avec une autre préparation d'ester borique de 619 mg, a été saponifié une deuxième fois, cette fois par traitement avec KOH à 10% pendant 5,5 h, également à froid. Après le traitement habituel, 2,243 g de produit ont été chromatographiés sur 65 g Al₂O₃ act. II (*Woelm*). Les fractions 1–3 (140 mg) éluées à l'éther de pétrole contenaient encore des traces de bore. Les fractions 4 à 11 (420 mg) éluées à l'éther de pétrole et à l'éther de pétrole + 10% de benzène, ont été distillées 2 fois sous 0,001 Torr, bain 60°, $n_D^{18} = 1,4974$. Spectre IR. v. fig. 1, n° 3.

$C_{14}H_{24}O$ (XVII) (208,33)	Calculé	C 80,71	H 11,61%	Trouvé C 80,78	H 11,53%
---------------------------------	---------	---------	----------	----------------	----------

γ) *Parties alcooliques de la chromatographie sous α*. 660 mg du mélange sortant de la chromatographie ont été boratisés comme décrit ci-dessus et ont donné après distillation dans le vide poussé 544 mg d'ester borique non distillable. Le produit a ensuite été sapo-

nifié par 12 ml KOH 0,5-n. méthanolique à froid pendant 2 semaines. Obtenu par distillation, bain 75–80°, 0,001 Torr, 325 mg, $n_D^{18,5} = 1,4974$. Deuxième distillation: même vide, bain 65–70°. Spectre IR. identique au n° 3 de la fig. 1.

$C_{14}H_{24}O$ (XVII) (208,33) Calculé C 80,71 H 11,61% Trouvé C 80,41 H 11,47%

8. *Méthyl-2,4-dihydro-γ-ionol pur.* 205 mg XV ont été dissous dans 20 ml d'éther et mélangés à 42 mg de $LiAlH_4$. Après chauffage de 15 min à reflux, le produit a été traité comme d'habitude. Huile visqueuse à faible odeur. Distillée sous 0,005 Torr, bain 85–90°. Spectre IR. v. fig. 1, n° 5.

$C_{14}H_{26}O$ (210,35) Calculé C 79,93 H 12,46% Trouvé C 79,77 H 12,12%

9. *Dihydro-α-irone (IV).* 707 g d'α-irone technique (II) redistillée ($d_4^{20} = 0,9373$; $n_D^{20} = 1,5021$) ont été dissous dans 2,5 l d'alcool ind. fin et réduits avec 200 g de catalyseur au nickel (20% de Ni sur terre d'infusoires) sous une pression d'hydrogène de 1,35 atm. Il a fallu 9 h $\frac{1}{2}$ pour absorber 1 molécule de H_2 . Le catalyseur fut filtré et le dissolvant évaporé. Distillation de la dihydro-α-irone avec une colonne *Vigreux* de 40 cm: Eb. 68–75°/0,04 Torr, 635 g; $d_4^{20} = 0,9277$, $n_D^{20} = 1,4837$. Spectre UV.: $\lambda_{max} = 230 m\mu$, $\log \epsilon = 3,17$ (corresp. à 6,8% de β-irone).

10. *Dihydro-α-irol (VI).* Prescription voir sous 2. De 530 g de dihydro-α-irone (IV) on a obtenu 531,5 g VI distillé. Eb. 82–90°/0,15–0,02 Torr; $d_4^{20} = 0,9236$, $n_D^{20} = 1,4874$. Liquide incolore, visqueux, odeur boisée.

11. *Dérivé acétylé du dihydro-α-irol (VIII).* 500 g de dihydro-α-irol acétylés de façon analogue à V (voir sous 3.) ont donné une fraction de cœur de 593 g, Eb. 83–90°/0,001 Torr; $d_4^{25} = 0,9356$, $n_D^{25} = 1,4686$. Calculé I. A. 0 I. E. 222,3; trouvé I. A. 0 I. E. 221,5. Liquide inodore, légèrement jaune.

12. *Addition de ClH à l'O-acétyl-dihydro-α-irol (→ X)* (selon 4.). 592 g d'O-acétyl-dihydro-α-irol (VIII) ont donné 657 g de produit chloré (97% de la théorie). $d_4^{20} = 1,0172$, $n_D^{20} = 1,4794$.

$C_{16}H_{29}O_2Cl$ Calculé Cl 12,27% I.A. 0 I.E. 388
Trouvé ,, 12,78% ,, 3,3 ,, 364,2

13. *Élimination de ClH: O-acétyl-dihydro-α- et -γ-irols (XII).* 657 g de produit chloré X ont été traités avec 1100 g de laurate de potassium dans 1,5 l de xylène sec de façon semblable à IX (voir sous 5.). La distillation a donné: 1° Eb. 63–65°/0,02 Torr, 19 g exempts d'halogène; 2° Eb. 75–84°/0,02 Torr, 438 g exempts d'halogène; $d_4^{20} = 0,9406$, $n_D^{20} = 1,4712$; calculé I. A. 0 I. E. 222,3; trouvé I. A. 0,9 I. E. 209,0. — Résidu 64 g, contient du chlore.

14. *Dihydro-α- et γ-irols (XIV).* 455 g de dérivés acétylés des dihydro-α- et γ-irols, saponifiés comme XI (voir sous 6.), ont donné: 1° Eb. 37–45°/0,02 Torr, 4 g; 2° Eb. 73–85°/0,02 Torr, 373 g; $d_4^{20} = 0,9249$, $n_D^{20} = 1,4882$. — Résidu 6 g.

15. *Dihydro-α- et γ-irones (XVI).* 160 g de dihydro-α- et γ-irols ont été oxydés avec 135 g de CrO_3 , comme XIII (voir sous 7.). 1° Eb. 66–70°/0,01 Torr, 0,40 g; 2° Eb. 80–91°/0,01 Torr, 116,73 g ($d_4^{20} = 0,9368$, $n_D^{20} = 1,4833$; 75,9% de cétones par oximation); 3° Eb. 97–120°/0,01 Torr, 7,77 g de queues ($d_4^{20} = 1,0005$, $n_D^{20} = 1,4904$). — Résidus: 21,9 g.

16. *Semicarbazone de la trans-2,6-dihydro-γ-irone.* 50 g du produit de l'oxydation chromique ont été transformés en semicarbazone. Produit brut 37,5 g, F. 165–167°; après une recristallisation dans $CHCl_3/CH_3OH$ 25,3 g, F. 167–170°. Après 2 recristallisations supplémentaires de nouveau dans $CHCl_3/CH_3OH$, on a obtenu 14,3 g, F. const. 172–173°. Spectre IR. v. fig. 2, n° 6.

$C_{15}H_{27}ON_3$ Calculé C 67,88 H 10,26 N 15,83%
(265,39) Trouvé ,, 68,05 ,, 10,37 ,, 16,03%

17. *Trans-2,6-dihydro-γ-irone.* Un mélange de 5 g de semicarbazone F. 172–175° et de 5 g d'anhydride phtalique a été traité 2 h $\frac{1}{2}$ à la vapeur d'eau. Après extraction du distillat à l'éther de pétrole et évaporation du solvant, on a traité le résidu obtenu au

borate d'éthyle: distillat des parties non alcooliques: 3,3 g (84%), repris dans l'éther de pétrole et lavés au carbonate 10% et à l'eau. Distillation du résidu dans un ballon *Vigreux* de 5 ml: Eb. 70–72°/0,05 Torr, 3,15 g; $d_4^{20} = 0,9273$, $n_D^{20} = 1,4821$; spectre IR. v. fig. 2, n^0 7.

18. *Cyclisation: tétraméthyl-1,1,2,6-hydroxy-6-octalène (XVIII)*. 3 g de trans-2,6-dihydro- γ -ionone et 30 ml d'acide sulfurique à 20% ont été agités 2 jours à la machine. Après extraction à l'éther de pétrole, lavages au carbonate 10% et à l'eau, et évaporation du solvant, on a traité le produit au borate d'éthyle.

Parties alcooliques: Eb. 66–68°/0,01 Torr, 591 mg; $d_4^{20} = 0,9729$, $n_D^{20} = 1,5037$. Liquide incolore, très visqueux, d'odeur faible sans note ambrée, cristallisant très lentement et incomplètement. Spectre IR. v. fig. 2, n^0 8.

$C_{14}H_{24}O$ (208,33) Calculé C 80,71 H 11,61% Trouvé C 80,78 H 11,60%

Parties non alcooliques: Eb. 71–74°/0,03 Torr, 1,955 g; $d_4^{20} = 0,9285$, $n_D^{20} = 1,4823$: produit de départ inchangé.

SUMMARY.

2₄-methyl-dihydro- γ -ionone and trans-dihydro- γ -ionone have been prepared and cyclized to 1,1-dimethyl-6-ethyl-6-hydroxy-octalene (XVII) and 1,1,2,6-tetramethyl-6-hydroxy-octalene (XVIII) respectively. Whereas the first isomerization is much easier than that of dihydro- γ -ionone, the second is much more difficult.

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

23. Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze

von R. Wizinger und P. Ulrich.

(14. XII. 55.)

Wenn man von einigen Thioxanthylumsalzen absieht, sind Thiopyryliumsalze u. W. in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben worden. Schon vor längerer Zeit erhielt der eine von uns gemeinsam mit Frl. A. Grüne und später mit A. Luthiger¹⁾ eine Anzahl von Thiopyryliumsalzen durch Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyron, von Thiochromon, Thioflavon und Cyclothiocumarin mit Dimethylanilin, α, α -Diaryläthylenen und einigen anderen leicht kondensierenden Komponenten, aber dieses Verfahren ist einstweilen wenigstens dadurch eingeengt, dass die Zahl der bisher bekannten Thiopyrone usw. nur gering ist und die Darstellung dieser Substanzen verhältnismässig umständlich ist. So kann nur die passive Komponente bequem variiert werden. Man erhält demnach hauptsächlich

¹⁾ Siehe hierzu Vortragsreferat Schweiz. Chem. Ztg. 1945, 10.