

6,8-Dihydroxy-1,7-naphtyridin (III). Zu 250 cm<sup>3</sup> bei 0° mit NH<sub>3</sub> gesättigtem Methanol gibt man 20 g β-Homochinolinsäure-dimethylester (IV)<sup>8</sup>) und lässt 3 Tage gut verschlossen stehen. Der grüne Niederschlag wird abgenutscht, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und bei 14 mm über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das so erhaltene rohe Diamid V konnte nicht umkristallisiert werden, da es sich schon beim Erwärmen in Lösung auf 40° unter NH<sub>3</sub>-Entwicklung zersetzt.

13 g rohes Diamid wurden in 350 cm<sup>3</sup> n-Amylalkohol unter Rückfluss gekocht. Nach 2 Std. ist die NH<sub>3</sub>-Entwicklung beendet. Aus der heiss filtrierten, dunkelbraunen Lösung kristallisiert beim Erkalten ein brauner Niederschlag. Aus n-Amylalkohol braune Kristalle vom Smp. 229–231°. Gut löslich in Wasser und niederen Alkoholen, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

|   |              |        |          |
|---|--------------|--------|----------|
| C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> | Ber. C 59,26 | H 3,73 | N 17,28% |
|   | Gef. „ 59,37 | „ 3,74 | „ 17,19% |

Die Analysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z. T. dem Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt (E. Thommen).

### Zusammenfassung

Einige weitere Komplexe vom Typus R–NH<sub>2</sub>Ni(CN)<sub>2</sub> wurden aus den entsprechenden Aminen und ammoniakalischer Ni(CN)<sub>2</sub>-Lösung gewonnen. Weiterhin wurde das im Komplexbildungsvermögen Riboflavin-ähnliche 6,8-Dihydroxy-1,7-naphtyridin synthetisiert.

Anstalt für anorganische Chemie  
der Universität Basel.

## 243. Sesquiterpènes et azulènes.

120<sup>e</sup> communication<sup>1</sup>).

### Sur un nouveau type de composés sesquiterpéniques

par Cl. Ferrero et H. Schinz.

(13 X 56)

Dans plusieurs communications antérieures, nous avons décrit des composés sesquiterpéniques synthétiques de structure «irrégulière» spéciale, appelée brièvement «sesquilavandulique» et leurs isomères obtenus par l'action d'acides, les composés «bicyclo-sesquilavanduliques»<sup>2</sup>).

Dans ces substances (I), le troisième reste isoprénique est lié à la chaîne di-isoprénique régulière (chaîne géranique) comme le second reste isoprénique l'est au premier dans le lavandulol. Les composés

<sup>1</sup>) 119<sup>e</sup> communication Helv. **39**, 1996 (1956).

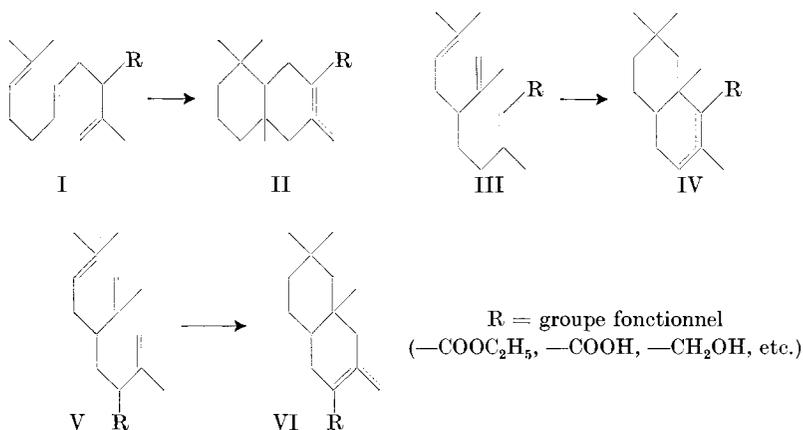
<sup>2</sup>) H. Schinz & H. Müller, Helv. **27**, 57 (1944); L. Colombi & H. Schinz, Helv. **35**, 1066 (1952); W. Kuhn & H. Schinz, Helv. **35**, 2395 (1952).

bicycliques correspondants sont dérivés de la pentaméthyl-1,1,6,7,10-décaline (II)<sup>3</sup>.

Or, on peut imaginer deux autres squelettes «sesquilavanduliques»:

1<sup>o</sup> Le second reste isoprénique est lié au premier de la manière spéciale irrégulière, propre au lavandulol, alors que le troisième s'ajoute au second de façon régulière. La chaîne ainsi formée (III) donne par cyclisation des dérivés de la pentaméthyl-2,2,7,8,9-décaline (IV).

2<sup>o</sup> La chaîne en C<sub>10</sub> est constituée comme précédemment; le troisième reste isoprénique s'y ajoute cependant comme le second au premier dans le lavandulol. La chaîne en C<sub>15</sub> obtenue de cette manière (V) donne par cyclisation des dérivés de la pentaméthyl-2,2,6,7,9-décaline (VI).

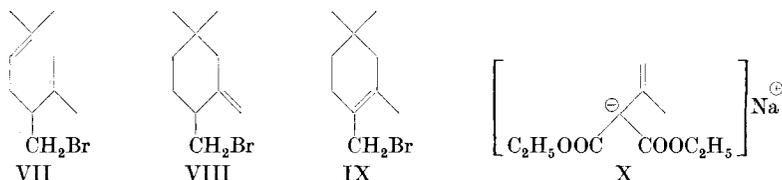


Nous avons entrepris la préparation d'un composé du second type. A ce propos, la méthode de *W. Kuhn & H. Schinz*<sup>4</sup>, employée avec le bromure de lavandulyle (VII), semblait particulièrement indiquée. Cependant, des essais de condensation de cet halogénure avec le sel sodé de l'ester isopropylidène-malonique (X) échouèrent: aucune réaction n'eut lieu, même en présence de carbonate d'éthyle. Etant ainsi obligés de renoncer à la préparation de composés aliphatiques de structure V, nous avons appliqué la même réaction aux bromures de  $\gamma$ -et de  $\beta$ -cyclolavandulyle. Avec le premier de ces deux composés (VIII), la condensation ne réussit pas davantage. En revanche le second (IX), insaturé en  $\alpha$ ,  $\beta$  et par là beaucoup plus réactif que VII et VIII, insaturés en  $\beta$ ,  $\gamma$ , nous permit enfin de réaliser la synthèse que nous nous étions proposée. Pour l'obtention du composé bicyclique

<sup>3</sup>) Les composés bicyclo-farnésiques, obtenus par cyclisation des composés possédant la chaîne régulière farnésique, sont dérivés de la pentaméthyl-1,1,5,6,10-décaline.

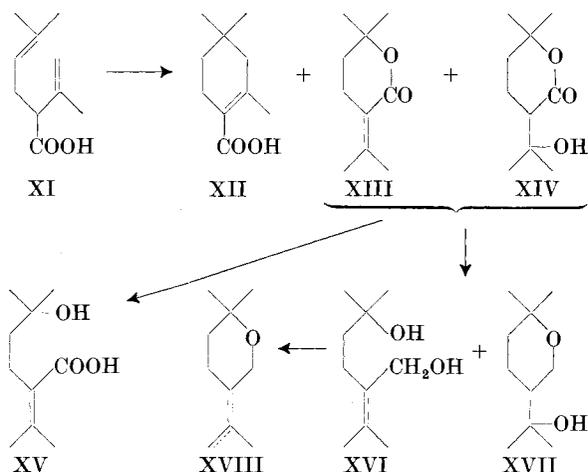
<sup>4</sup>) Helv. 35, 2008, 2395 (1952).

VI, qui nous intéressait avant tout, des produits de départ monocycliques devaient convenir tout aussi bien que les isomères aliphatiques<sup>5)</sup>.



Pour la préparation du bromure IX, il nous a fallu reprendre la synthèse de l'acide  $\beta$ -cyclolavandulique décrite par *Kuhn & Schinz*. A cette occasion nous avons apporté quelques compléments et améliorations au procédé de ces auteurs.

La cyclisation de l'acide lavandulique (XI) donne, à côté des produits acides (principalement acide  $\beta$ -cyclolavandulique XII), 30 % d'une fraction neutre que *Kuhn & Schinz* n'avaient pas étudiée de plus près. Selon l'analyse, elle est un mélange d'env. 4/5 d'une lactone  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (XIII) et de 1/5 d'une lactone  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (XIV). Le traitement par l'hydrate d'hydrazine fournit l'hydrazide de l'hydroxy-acide XV, issu de XIII, F. 107–108°.



La réduction par  $\text{LiAlH}_4$  du mélange de lactones donne un mélange de composés alcooliques: a) un diol, liquide visqueux dont l'analyse correspond approximativement à la composition globale  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  et qui a vraisemblablement la structure XVI; b) un hydroxy-éther, liquide fluide à odeur végétale, également de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  et de

<sup>5)</sup> Selon des observations faites dans la série farnésique: l'acide bicyclo-farnésique avait été obtenu 1° à partir de l'acide farnésique, et, 2° à partir des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -dihydro-ionylidène-acétiques (= acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -monocyclo-farnésiques), voir *A. Caliezi & H. Schinz*, *Helv.* **32**, 2556 (1949); 1129 (1950); **35**, 1637 (1952).

structure probable XVII. La déshydratation du diol XVI par l'acide benzène-sulfonique donne un oxyde insaturé  $C_{10}H_{18}O$  (XVIII)<sup>6</sup>, liquide très mobile et odorant, dont le spectre IR. présente une bande très accusée à  $1095\text{ cm}^{-1}$ , typique pour un éther.

Vu l'absence de bandes marquées dans les régions de  $890\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  ( $>C=CH_2$ ) et  $800\text{--}840\text{ cm}^{-1}$  ( $>C=CH-$ ), la liaison éthylénique de XIII et XVI — et donc aussi de XV — est à peu près entièrement tétrasubstituée, alors que XVIII, montrant une absorption assez accusée à  $896\text{ cm}^{-1}$ , doit contenir une proportion plus importante de l'isomère à double liaison terminale ( $>C=CH_2$ ).

De la fraction acide (65%) obtenue par cyclisation de XI, un tiers se cristallise spontanément, F.  $109\text{--}110^\circ$ : c'est l'acide  $\beta$ -cyclo-lavandulique (XII). Le solde reste à l'état liquide, avec toutefois formation partielle, très lente, de cristaux: ces parties sont constituées par de l'acide XII impur, contaminé éventuellement par un faible pourcentage d'autres isomères cycliques ( $\gamma$  et  $\alpha$ ) et par de l'acide aliphatique de départ XI, qui empêchent la cristallisation de XII. Ces isomères seront éliminés dans une phase ultérieure de la synthèse, car nous avons montré précédemment que les bromures d'alcyle correspondants, insaturés en  $\beta$ ,  $\gamma$ , ne se condensent pas avec l'ester isopropylidène-malonique.

L'acide cristallisé F.  $109\text{--}110^\circ$  et les eaux-mères semi-huileuses sont séparément réduits en alcools correspondants selon *Kuhn & Schinz*. On en obtient les bromures par action de  $PBr_3$  en présence de 15% de pyridine, avec de très bons rendements. La condensation avec le sel sodé de l'ester isopropylidène-malonique donne dans les deux cas le même diester XIX, le rendement étant cependant légèrement moins bon lors de l'essai dans lequel l'acide semi-huileux avait servi comme matière de départ. L'ester  $\beta$ -cyclo-lavandulyl-isopropényl-malonique (XIX) est saponifié. La décarboxylation du diacide s'effectue directement par distillation sous vide poussé. L'acide  $\beta$ -cyclo-lavandulyl-isopropényl-acétique (XX) présente les données physiques suivantes: Eb.  $123^\circ/0,12\text{ mm}$ ;  $d_4^{20} = 0,9705$ ;  $n_D^{20} = 1,4859$ . Le spectre IR. (voir fig. 1) montre des bandes caractéristiques à  $900$  et à  $1656\text{ cm}^{-1}$  ( $>C=CH_2$ ); l'absence de bandes marquées entre  $800$  et  $840\text{ cm}^{-1}$  confirme que la double liaison cyclique est tétrasubstituée. Des ponts hydrogène troublent les absorptions normales du groupe carboxyle.

La réduction de l'acide XX par  $LiAlH_4$  donne l'alcool correspondant XXI, Eb.  $96\text{--}97^\circ/0,18\text{ mm}$ ;  $d_4^{24} = 0,9187$ ;  $n_D^{20} = 1,4908$ . Le composé est caractérisé par son allophanate, F.  $134\text{--}135^\circ$ . Spectre IR. voir fig. 2.

<sup>6</sup>) Analyse inexacte comme celles de XVI et XVII.

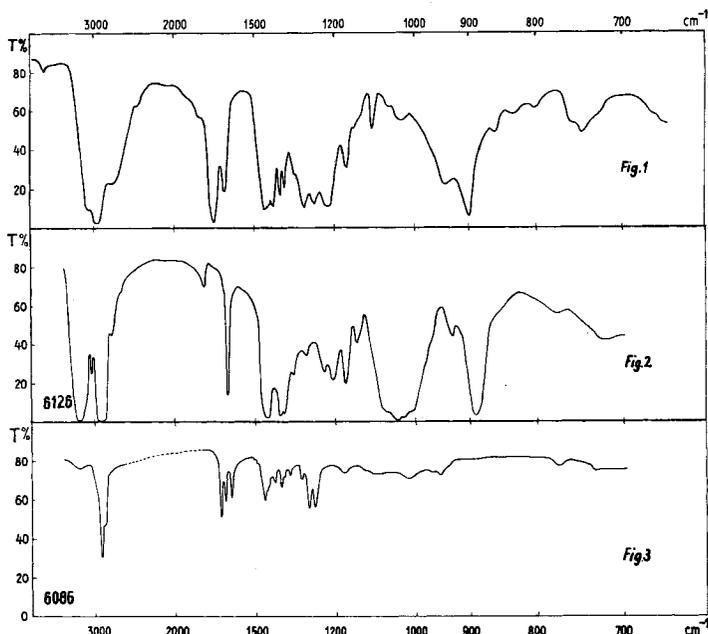
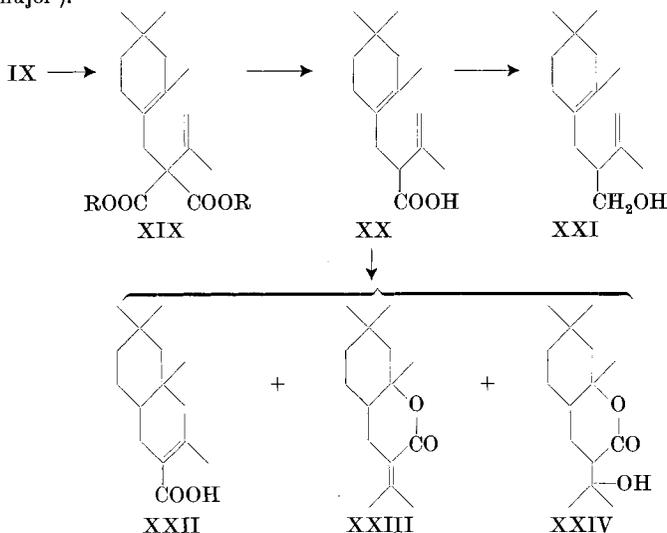


Fig. 1. Acide monocyclique XX, Eb. 123°/0,12 mm.

Fig. 2. Alcool monocyclique XXI, Eb. 96—97°/0,18 mm.

Fig. 3. Acide bicyclique XXII, F. 183—184°.

Le spectre de XXa a été déterminé à l'état liquide, ceux de XXI et XXII dans le nujol<sup>7)</sup>.



<sup>7)</sup> Dans le mémoire de *Kuhn & Schinz*, *Helv.* **35**, 2395 (1952), on a oublié d'indiquer que le spectre de l'acide bicyclo-sesquilandulique (Fig. 3, page 2398) avait également été déterminé dans le nujol.

L'acide XX est cyclisé par le mélange acide formique-acide sulfurique<sup>8</sup>). On obtient une fraction acide (15%) et une fraction neutre. Un quart de la première se cristallise, F. 183–184°. Cette substance absorbe 1 mole d'hydrogène, elle est donc bicyclique. Le spectre UV. accuse à 220 m $\mu$ :  $\log \varepsilon = 3,96$ ; l'acide est par conséquent insaturé en  $\alpha, \beta$ , et sa structure, représentée par la formule XXII de l'acide  $\Delta^6$ -tétraméthyl-2,2,7,9-octaline-carboxylique-6. Il est probable que les deux anneaux sont soudés en trans.

Le spectre IR. de l'acide XXII (voir fig. 3) ressemble à celui de l'acide  $\beta$ -bicyclo-sesquilandulique de *Kuhn & Schinz*<sup>4</sup>). Il montre la bande typique pour la forme  $\beta$  à 1630 cm<sup>-1</sup>, alors que les bandes pour les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  à 800–840 cm<sup>-1</sup> et à 890–900 cm<sup>-1</sup> sont absentes. Comme dans le spectre de l'acide monocyclique XX, des ponts hydrogène se manifestent.

L'abondante fraction neutre est un liquide épais. L'analyse donne des valeurs intermédiaires entre C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> et C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, mais plus proches de la seconde des deux formules. Le spectre IR. montre une bande à 1750 cm<sup>-1</sup>, attribuée à une  $\delta$ -lactone, et des bandes à 3500 et 1025 cm<sup>-1</sup> pour une fonction OH. Nous sommes vraisemblablement en présence des lactones XXIII et XXIV.

La faible quantité d'acide bicyclique cristallin XXII n'ayant pas permis une réduction par LiAlH<sub>4</sub> dans le but d'obtenir l'alcool correspondant (forme  $\beta$ ), on a tenté la cyclisation de l'alcool monocyclique XXI en son isomère bicyclique (forme  $\gamma$ ) par chauffage dans de l'acide formique. La fermeture du second cycle ne se produit pas dans ce cas et l'alcool de départ est récupéré en majeure partie.

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

### Partie expérimentale<sup>9</sup>).

1) *Acide  $\beta$ -cycloalandulique* (XII). – *Méthyl-3-bromo-1-butène-2*. Ce composé («bromhydrate d'isoprène») est préparé par bromuration du méthyl-2-butène-3-ol-2 («alcool isoprénique tertiaire»), accompagnée d'une transposition allylique<sup>10</sup>). Le carbinol est obtenu par hydrogénation partielle de l'acétylénique correspondant, le méthyl-2-butyn-3-ol-2, qui est depuis quelque temps devenu un produit commercial<sup>11</sup>).

41,3 g de méthyl-2-butyn-3-ol-2 fraîchement distillé sont agités avec de l'hydrogène dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole (Eb. 36–38°), à température et pression normales, en présence de 3,46 g d'un catalyseur palladium/plomb, préparé selon *H. Lindlar*<sup>12</sup>), à 2% de Pd. Après absorption d'env. 1 mol. de H<sub>2</sub> (12,2 l à 720 mm et 20°), l'opération est arrêtée. Le catalyseur est filtré, et la solution, évaporée en utilisant une colonne. Le produit

<sup>8</sup>) Agent cyclisant préconisé par *K. Bernhauer & R. Forster*, J. prakt. Chem. **147**, 199 (1937), pour la cyclisation de l'acide géranique.

<sup>9</sup>) Les F. ont été déterminés dans un bloc de cuivre et ne sont pas corrigés.

<sup>10</sup>) *H. L. Simon, Ad. Kaufmann & H. Schinz*, Helv. **29**, 1137 (1946).

<sup>11</sup>) Fourni par la Maison «*Fluka*» à Buchs (St-Gall).

<sup>12</sup>) Helv. **35**, 446 (1952).

brut ne donne pas de précipité avec une solution ammoniacale de  $\text{AgNO}_3$ <sup>13</sup>). On obtient 30,3 g (72%) de méthyl-2-butène-3-ol-2, Eb. 93—95°/720 mm.

La réduction partielle du carbinol acétylénique en présence de Ni de *Raney* a également été essayée. Ce catalyseur s'est cependant avéré trop peu sélectif: lorsqu'on arrête l'hydrogénation après absorption d'une mol. de  $\text{H}_2$ , on obtient un mélange dans lequel le produit de départ et son dérivé tétrahydrogéné prédominent.

La réduction par la pâte de sulfate de cuivre/poudre de zinc, préparée selon *F. Straus*<sup>14</sup>) échoue également, bien que *H. Rupe & F. Vonaesch*<sup>15</sup>) l'aient utilisée avec succès pour la même réaction.

La bromuration du méthyl-2-butène-3-ol-2 s'effectue<sup>16</sup>) par  $\text{PBr}_3$  dans l'éther de pétrole en présence de 0,15 mol. de pyridine.

*Acide lavandulique* (XI). La condensation de méthyl-3-brome-1-butène-2 avec le sel sodé de l'ester isopropylidène-malonique et la saponification du produit issu de cette réaction, suivie d'une décarboxylation, sont effectuées selon *Kuhn & Schinz*<sup>3</sup>). En travaillant sur des quantités env. 3 fois plus grandes que celles employées par ces auteurs, on obtient dans chaque opération une amélioration du rendement de 5 à 10%.

*Cyclisation de l'acide XI*. 13,8 g d'acide lavandulique (XI) sont dissous dans 34 cm<sup>3</sup> d' $\text{HCOOH}$  à 100% contenant 1,9 cm<sup>3</sup> de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. On abandonne 12 h à température ambiante et filtre ensuite 3,1 g (22%) d'acide cyclique cristallin XII, F. après une recristallisation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  aqueux 109—110°. L' $\text{HCOOH}$  du filtrat est éliminé sous vide partiel, et le résidu, dissous dans l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 10%. Les solutions alcalines sont acidifiées et livrent, par extraction à l'éther, 5,9 g (43%) d'acide liquide, Eb. 92—94°/0,18 mm. La rectification des parties neutres donne 3,9 g (28%), Eb. 85—110°/0,4 mm.

*Parties neutres obtenues par cyclisation de l'acide XI*. Des parties neutres décrites précédemment, on sépare par redistillation une fraction Eb. 82—83°/0,2 mm;  $d_4^{20} = 0,9996$ ;  $n_D^{20} = 1,4771$ . C'est un mélange de lactone insaturée XIII et d'hydroxy-lactone XIV.

|  |                 |         |                |         |
|--|-----------------|---------|----------------|---------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | Calculé C 71,39 | H 9,56% | Trouvé C 70,24 | H 9,62% |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ | Calculé „ 64,54 | „ 9,82% |                |         |

0,61 g de cette fraction, additionnés de 0,22 g d'hydrate d'hydrazine, sont chauffés 1 h à reflux. L'excès du reactif est éliminé par chauffe de 2 h à 100° sous 11 mm. Le résidu est dissous dans un mélange d'acétate d'éthyle et de benzène; après 48 h se forment les premiers cristaux. On reçoit 300 mg d'hydrazide de l'hydroxy-acide XV, dont le F. se stabilise à 107,5—108,5°, après 7 recristallisations dans  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_6$ .

|  |                 |          |                |          |
|--|-----------------|----------|----------------|----------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ | Calculé C 59,97 | H 10,07% | Trouvé C 59,96 | H 10,08% |
|--|-----------------|----------|----------------|----------|

*Réduction par  $\text{LiAlH}_4$* . Sur 0,76 g de  $\text{LiAlH}_4$  (100% d'excès) recouverts de 35 cm<sup>3</sup> d'éther sec on verse sous agitation 3,3 g de la fraction lactonique Eb. 82—83°/0,2 mm, dissous dans 35 cm<sup>3</sup> d'éther sec. On chauffe à reflux 4 h. Le traitement habituel donne 0,9 g (27%) d'un liquide fluide A, très odorant, Eb. 115—118°/11 mm, et 1,29 g (38%) d'un liquide visqueux B, inodore, Eb. 94—95°/0,1 mm. Il s'agit des composés XVII (A) et XVI (B), tous deux répondant à la formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , mais il n'a pas été possible d'obtenir des analyses exactes. Une fraction redistillée de A présente: Eb. 113—114°/11 mm;  $d_4^{20} = 0,9591$ ;  $n_D^{20} = 1,4564$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  calc. C 69,72 H 11,70%, trouvé C 69,97 H 11,05%. Une fraction redistillée de B montre: Eb. 89—90°/0,06 mm;  $d_4^{20} = 0,9358$ ;  $n_D^{20} = 1,4612$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$  calc. C 69,72 H 11,70%, trouvé C 69,56 H 12,64%.

1,23 g de B (XVI) additionnés de 23 mg d'acide benzène-sulfonique sont chauffés à 120° sous 50 mm dans un ballon de *Claisen*; il se forme de l'eau qui se dépose en goutte-

<sup>13</sup>) Le carbinol acétylénique de départ donne dans les mêmes conditions un sel d'argent volumineux.

<sup>14</sup>) Liebigs Ann. Chem. **342**, 190, 238 (1905).

<sup>15</sup>) Liebigs Ann. Chem. **442**, 80 (1925).

<sup>16</sup>) Dans la prescription de *Simon, Kaufmann & Schinz*, l. c.<sup>10</sup>), on a oublié de mentionner l'adjonction de la pyridine.

lettes sur les parois. La distillation au vide partiel donne 0,85 g (77%) d'oxyde XVIII, Eb. 96—100°/55 mm. L'analyse répond approximativement à la formule  $C_{10}H_{18}O$ . Une fraction redistillée présente: Eb. 102—104°/65 mm,  $d_4^{20} = 0,8592$ ;  $n_D^{20} = 1,4403$ . Le spectre IR. accuse une bande oxyde à 1095  $cm^{-1}$ .

2) *Préparation de l'acide sesquiterpénique monocyclique XX.* —  $\beta$ -Cyclolavandulol.

a) Au départ de l'acide XII cristallin: sur 1,25 g de  $LiAlH_4$  (100% d'excès) recouverts de 35  $cm^3$  d'éther sec, on verse sous agitation 3,67 g d'acide XII cristallin dissous dans 35  $cm^3$  d'éther sec. On chauffe à reflux 4 h. La technique habituelle livre 2,7 g (80%) de  $\beta$ -cyclolavandulol, Eb. 99—101°/12 mm.

b) Au départ de l'acide XII liquide: 5,9 g d'acide liquide réduits par 2,0 g de  $LiAlH_4$  dans 120  $cm^3$  d'éther sec donnent 4,95 g (92%) d'alcool correspondant, Eb. 96—99°/11 mm.

*Bromure de  $\beta$ -cyclolavandulyle (IX).* a) Un mélange de 2,5 g d'alcool décrit sous a), 3  $cm^3$  d'éther de pétrole (Eb. 36—38°) et 0,3  $cm^3$  de pyridine abs. est versé goutte à goutte, à  $-15^\circ$ , sur un mélange de 1,53 g (5% d'excès) de  $PBr_3$ , 2  $cm^3$  d'éther de pétrole et 2 gouttes de pyridine. On agite de temps en temps à la main et abandonne le produit 3 h à température ambiante. La couche d'éther de pétrole est décantée, et le solvant, évaporé directement dans un ballon de *Claisen*; la distillation du résidu donne 2,85 g (81%) de bromure IX, Eb. 87—92°/11 mm,  $n_D^{20} = 1,5030$ .

b) Avec les mêmes proportions de solvant et de pyridine, 12,3 g d'alcool provenant de b) traités par 7,5 g de  $PBr_3$  livrent 12,7 g (74%) de bromure IX, Eb. 84—90°/11 mm.

*Bromures de lavandulyle et de  $\gamma$ -cyclolavandulyle.* Ces deux bromures sont préparés selon la même technique que le bromure de  $\beta$ -cyclolavandulyle. Le premier des deux produits (VII) a déjà été préparé par *K. Brack & H. Schinz*<sup>17)</sup> à partir d'un lavandulol obtenu par la réaction de *Prins* selon *H. Grütter & H. Schinz*<sup>18)</sup>. Le rendement est de 63%.

|                  |                 |         |           |
|------------------|-----------------|---------|-----------|
| $C_{10}H_{17}Br$ | Calculé C 55,31 | H 7,89  | Br 36,80% |
|                  | Trouvé ,, 55,25 | ,, 8,00 | ,, 37,09% |

Ce bromure réagit, avec un rendement médiocre, avec le sel sodé de l'ester acétyl-acétique<sup>19)</sup>, mais non avec celui de l'ester isopropylidène-malonique.

Pour la préparation du bromure de  $\gamma$ -cyclolavandulyle (VIII), on a utilisé un cyclolavandulol préparé par la réaction de *Prins* selon les indications d'*A. Brenner, U. Steiner & H. Schinz*<sup>20)</sup>. Le produit obtenu avec un rendement de 60% réagit, avec un rendement médiocre (24%), avec le sel sodé de l'ester acétyl-acétique<sup>21)</sup>, mais non avec celui de l'ester isopropylidène-malonique.

*Condensation du bromure IX avec le diester X.* a) Le sel sodé est formé à partir de 2,74 g d'ester isopropylidène-malonique (X) et 0,32 g de Na pulvérisé, dans 50  $cm^3$  d'éther anhydre, le tout étant porté 24 h à reflux. On ajoute ensuite 2,95 g de bromure a) de  $\beta$ -cyclolavandulyle (au départ d'acide XII cristallin) et maintient 48 h à reflux. Le contenu du ballon est versé dans de l'eau<sup>22)</sup> et la couche éthérée est décantée et séchée. Le

<sup>17)</sup> Essais non publiés.

<sup>18)</sup> Helv. **35**, 1656 (1952).

<sup>19)</sup> Le produit de condensation montre Eb. 111—112°/0,1 mm;  $C_{16}H_{26}O_3$  calc. C 72,14, H 9,84%, trouvé C 72,12, H 9,78%. Une synthèse de V devrait donc être possible selon le principe de la préparation du lavandulol de *H. Schinz & G. Schäppi*, Helv. **30**, 1483 (1947).

<sup>20)</sup> Helv. **35**, 1336 (1952).

<sup>21)</sup> Produit de condensation: Eb. 85—86°/0,04 mm;  $C_{16}H_{26}O_3$ , calc. C 72,14, H 9,84%; trouvé C 72,07, H 9,94%.

<sup>22)</sup> Nous avons renoncé à l'agitation en milieu ammoniacal, traitement effectué par *Kuhn & Schinz*, l. c., lors de la préparation des acides lavandulique et sesqui-lavandulique (destruction de l'ester isopropylidène-malonique non entré en réaction en acétone et amide malonique).

résidu de la solution étherée est distillé dans le vide poussé. On obtient 2,3 g (50%) d'ester dicarboxylique XIX, Eb. 126—130°/0,3 mm. Fraction d'analyse: Eb. 115—116°/0,07 mm;  $d_4^{20} = 1,0037$ ;  $n_D^{20} = 1,4769$ ;  $C_{20}H_{32}O_4$   $|\bar{z}$  RM<sub>D</sub> calculée 94,73; trouvée 94,68.

$C_{20}H_{32}O_4$  Calculé C 71,39 H 9,59% Trouvé C 71,38 H 9,65%

b) Le sel sodé formé par 4,0 g d'ester X et 0,46 g de Na pulvérisé, dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther sec, est chauffé avec 4,15 g de bromure b) (au départ d'acide XII liquide). On obtient 2,67 g (42%) de diester XIX, Eb. 115—120°/0,08 mm. Fraction d'analyse: Eb. 125°/0,18 mm;  $d_4^{20} = 1,0015$ ;  $n_D^{20} = 1,4756$ ;  $C_{20}H_{32}O_4$   $|\bar{z}$  RM<sub>D</sub> calc. 94,73; trouvée 94,69.

$C_{20}H_{32}O_4$  Calculé C 71,39 H 9,59% Trouvé C 71,19 H 9,58%

*Saponification du di-ester XIX et décarboxylation du di-acide obtenu en mono-acide XX.*

4,2 g d'ester XIX sont chauffés 3 h à reflux avec 18 cm<sup>3</sup> de KOH/CH<sub>3</sub>OH à 25%. Le sel de potassium formé est dissous dans un peu d'eau; on élimine le CH<sub>3</sub>OH par distillation et les traces de parties neutres en agitant 2 fois à l'éther. L'acidification avec HCl 1:1, suivie du traitement habituel, fournit 2,4 g de di-acide brut. La décarboxylation, qui s'effectue directement par une distillation sous vide poussé, donne 2,11 g (72%) d'acide XX, Eb. 132—136°/0,2 mm. Fraction d'analyse: Eb. 123°/0,12 mm;  $d_4^{20} = 0,9705$ ;  $n_D^{20} = 1,4859$ ;  $C_{15}H_{24}O_2$   $|\bar{z}$  RM<sub>D</sub> calculée 69,87; trouvée 69,90. Spectre IR. voir partie théorique.

$C_{15}H_{24}O_2$  Calculé C 76,22 H 10,24% Trouvé C 76,18 H 10,33%

*Alcool monocyclique XXI.* 2,5 g d'acide XX sont réduits de la manière usuelle avec 0,64 g de LiAlH<sub>4</sub> (100% d'excès), dans 60 cm<sup>3</sup> d'éther sec. On obtient 2,1 g (90%) d'alcool XXI, Eb. 95—98°/0,18 mm. Fraction d'analyse: Eb. 96—97°/0,18 mm;  $d_4^{20} = 0,9187$ ;  $n_D^{20} = 1,4908$ ;  $C_{15}H_{26}O$   $|\bar{z}$  RM<sub>D</sub> calculée 69,86; trouvée 70,07. Spectre IR. voir partie théorique.

$C_{15}H_{26}O$  Calculé C 81,02 H 11,79% Trouvé C 81,00 H 11,96%

L'allophanate, recristallisé 5 fois dans CH<sub>3</sub>OH, F. 134—135°.

$C_{17}H_{28}O_3N_2$  Calculé C 66,20 H 9,15% Trouvé C 66,18 H 9,23%

3) *Essais de cyclisation.* — *Cyclisation de l'acide XX.* 1,93 g d'acide monocyclique XX sont versés goutte à goutte, sous agitation, dans un mélange de 8,5 cm<sup>3</sup> d'HCOOH à 100% et 0,5 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. On abandonne le tout 24 h à température ambiante et filtre ensuite 102 mg (5,5%) de cristaux. Le filtrat est traité de la façon décrite lors de la cyclisation de l'acide lavandulique en acide β-cyclolavandulique, et livre 300 mg (15,5%) de parties acides et 1,50 g (78%) de parties neutres.

L'acide cristallisé XXII (102 mg) est purifié 5 fois dans CH<sub>3</sub>OH, F. 183—184°.

$C_{15}H_{24}O_2$  Calculé C 76,22 H 10,24% Trouvé C 75,99 H 10,38%

6,508 mg de subst., hydrogénés dans CH<sub>3</sub>COOH en présence de PtO<sub>2</sub>, ont absorbé 0,566 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub> (0°/760 mm) correspondant à 0,91 moles.

Spectres UV. et IR. voir partie théorique.

Les parties acides des liqueurs-mères (300 mg) ne se cristallisent plus et n'ont pas été étudiées.

La fraction neutre redistillée présente les constantes suivantes: Eb. 101°/0,02 mm;  $d_4^{20} = 1,0222$ ;  $n_D^{20} = 1,4883$ . D'après l'analyse, elle est constituée par un mélange de lactone insaturée XXIII et d'hydroxy-lactone XXIV.

$C_{15}H_{24}O_2$  Calculé C 76,22 H 10,24% Trouvé C 72,6 à 73,2 H 10,13 à 10,25%  
 $C_{15}H_{26}O_3$  Calculé „ 70,83 „ 10,30%

Ni l'hydrazide ni l'allophanate n'ont pu être obtenus cristallins.

*Essai de cyclisation de l'alcool XXI.* 1,5 g d'alcool XXI sont chauffés 30 min au bain-marie avec 2,3 cm<sup>3</sup> d'HCOOH à 100%, selon les indications de L. Colombi & H. Schinz<sup>2)</sup>. Le traitement habituel livre 1,1 g (73%) d'alcool, Eb. 93—97°/0,15 mm. La fraction d'analyse présente pratiquement les mêmes constantes que l'alcool de départ: Eb. 90—91°/0,15 mm;  $d_4^{20} = 0,9196$ ;  $n_D^{20} = 1,4900$ . Le spectre IR. est identique à celui de XXI.

$C_{15}H_{26}O$  Calculé C 81,02 H 11,79% Trouvé C 80,88 H 11,80%

Les analyses ont été effectuées dans notre laboratoire de micro-analyse (direction M. W. Manser). Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. K. Theiler, à l'aide d'un appareil Beckman. Le spectre IR. n° 1 a été déterminé par M. E. Palluy (Laboratoires de la Maison Firmenich & Cie., Genève), au moyen d'un spectrophotomètre «double beam» de Perkin-Elmer, modèle 21; les spectres 2 et 3 ont été déterminés par M. Hübscher et Mlle Aberli, avec un appareil Perkin-Elmer, «single beam», modèle 12 C.

## SUMMARY.

The preparation of  $\beta$ -cyclolavandulic acid following Kuhn & Schinz has been studied more thoroughly, and the by-products (lactones) obtained on cyclization of lavandulic acid have been examined.

Starting from  $\beta$ -cyclolavandulic acid, a new type of monocyclo-sesquilavandulic acid has been prepared. This compound cyclizes to the bicyclic isomer, which has a hitherto unknown skeleton, derived from 2,2,6,7,9-pentamethyl decalin. In this reaction also a considerable amount of neutral products is formed, consisting of lactones.

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

**244. Sesquiterpènes et azulènes.**

121<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>.

**Préparation et cyclisation  
du méthyl-3-*allo*-cyclogéranyl-4-butène-2-oïque**

par Cl. Daesslé et H. Schinz.

(13 X 56)

Nos études étendues sur le lavandulol ont, entre autres, conduit à des synthèses de composés sesquiterpéniques à squelettes jusqu'alors inconnus. Les substances aliphatiques ou monocycliques, obtenues dans ces synthèses, ont été cyclisées en leurs isomères bicycliques, nouveaux eux aussi<sup>1)2)</sup>.

Dans le présent travail, nous avons étudié encore un autre type structural particulier. Celui-ci est obtenu par adjonction «régulière» d'une unité isoprénique à la chaîne latérale de l'acide *allo*-cyclogéranique. Pour rapprocher ce type des autres systèmes sesquiterpéniques et afin de pouvoir facilement étudier son comportement vis-à-vis d'agents cyclisants, la synthèse a été conduite de façon à pourvoir l'extrémité de la chaîne d'un groupe carboxyle, conjugué à une liaison éthylénique.

<sup>1)</sup> 120<sup>e</sup> communication, Helv. **39**, 2109 (1956).

<sup>2)</sup> H. Schinz & P. H. Müller, Helv. **27**, 57 (1944); L. Colombi & H. Schinz, Helv. **35**, 1066 (1952); W. Kuhn & H. Schinz, Helv. **35**, 2395 (1952).