

Zur Isolierung des  $\gamma$ -Jonons setzte man das Jonongemisch (XXII+XXIII) mit methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung um und trennte die Hauptmenge des  $\beta$ -Jononsemicarbazons durch einmaliges Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther ab. Die Mutterlaugen wurden an der 30fachen Menge von neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivität III, chromatographiert. Drei Fraktionen von je 50 ml Essigester eluierten 235 mg Semicarbazon, aus denen man nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther 50 mg eines an der Luft beständigen, vollständig farblos bleibenden Präparates vom Smp. 144–145,5° erhielt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_3$	Ber. C 67,43	H 9,30	N 16,85%
	Gef. „ 67,41	„ 9,31	„ 16,99%

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

Herr Prof. H. H. GÜNTARD besorgte die Aufnahme der IR.-Spektren und war uns bei der Interpretation behilflich.

Herrn Dr. A. ESCHENMOSER danken wir für anregende Diskussionen.

#### SUMMARY

Starting from 1,1-dimethyl-2-carbethoxy (or -carbomethoxy)-cyclohexan-3-one and passing through 1,1-dimethyl-2-hydroxymethyl-cyclohexan-3-one and 1,1,3-trimethyl-2-hydroxymethyl-cyclohexan-3-ol, a mixture of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -cyclogeraniol has been prepared.

Starting from the same material as above, but using the reactions of REFORMATZKY and of WALLACH,  $\gamma$ -cyclogeranic ester has been obtained. The corresponding alcohol and aldehyde have been prepared. This latter compound, on condensation with acetone, gave a mixture of  $\beta$ - and  $\gamma$ -ionone, in which the  $\beta$ -form was predominant. The  $\gamma$ -form has been isolated as its semicarbazone.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 149. Produits à odeur de violette

61<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>

### Synthèse d'une *d, l*- $\gamma$ -irone

par H. Favre<sup>2)</sup> et H. Schinz

(13 VI 58)

Dans cette recherche, effectuée entre 1948 et 1950, nous tentâmes d'abord d'appliquer à la synthèse d'une  $\gamma$ -irone deux méthodes alors nouvelles qui permettent de préparer des corps à insaturation semi-cyclique: le procédé de L. RUZICKA, G. BÜCHI & O. JEGER<sup>3)</sup>, ayant servi à la préparation de la dihydro- $\gamma$ -ionone, ainsi que celui de G. LARDELLI & O. JEGER<sup>4)</sup>, fondé sur une

<sup>1)</sup> 60e Communication: Helv. **41**, 1359 (1958).

<sup>2)</sup> Voir Thèse H. FAVRE, EPF, Zurich 1951.

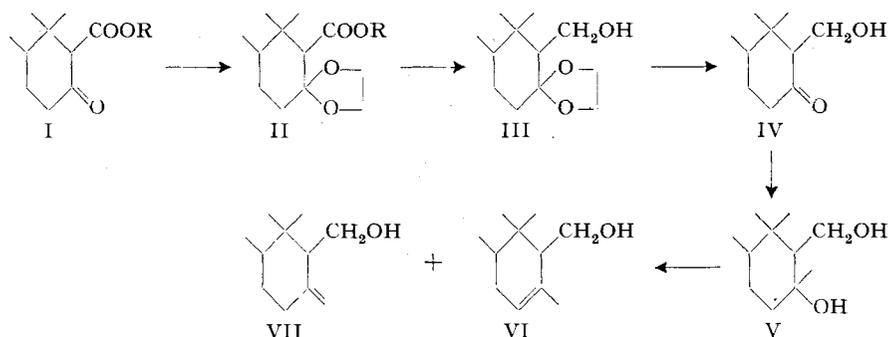
<sup>3)</sup> Helv. **31**, 293 (1948).

<sup>4)</sup> Helv. **32**, 1817 (1949).

application spéciale de la réaction de WOLFF-KISHNER. Ces essais ayant été sans succès, nous suivîmes alors la voie mise en œuvre par B. WILLHALM, U. STEINER & H. SCHINZ<sup>5)</sup> à la même époque, pour la synthèse de la  $\gamma$ -ionone. Le point de départ est donc la triméthyl-1,1,6-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3 (I) que nous avons décrite dans un mémoire antérieur<sup>6)</sup>.

### Première méthode

Le cétoester I ( $R = C_2H_5$ ) forme aisément un acétal cyclique avec l'éthane-diol-1,2. Les premières réductions de cet ester-acétal furent réalisées selon la méthode de BOUVEAULT-BLANC et conduites dans l'alcool amylique. La réaction étant incomplète, l'alcool III et l'ester II inattaqué sont séparés par boratation de III. La réduction de II par  $LiAlH_4$  est plus efficace et fournit l'alcool-acétal III à l'état pur et avec un bon rendement.



La scission de l'acétal III fut effectuée par agitation, à température ambiante, avec une solution saturée d'acide tartrique<sup>1)</sup>, méthode qui s'est avérée préférable à la scission par échange avec de l'acétone bouillante en présence d'acide benzènesulfonique<sup>6)</sup>. Contrairement à son homologue inférieur dépourvu du groupe méthyle en position 6<sup>1)</sup>, la triméthyl-1,1,6-hydroxyméthyl-2-cyclohexanone-3 (IV) ainsi obtenue est assez instable et noircit en perdant de l'eau. Le cétole fut caractérisé par son allophanate, F. 156–158,5°. Avec le chlorhydrate de dinitro-2,4-phénylhydrazine il se forme un dérivé huileux.

Par réaction avec un grand excès de  $CH_3MgI$ , le cétole IV conduit au tétraméthyl-1,1,3,6-hydroxyméthyl-2-cyclohexanol-3 (V). Le diol est acétylé par l'anhydride acétique en présence de pyridine. La pyrolyse du diacétate, suivie de la saponification du produit de réaction, donne un mélange des méthyl-6-cyclogéranols  $\alpha$  (VI) et  $\gamma$  (VII). Il fut obtenu un allophanate, F. 197°, correspondant au méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranol; il ne donne pas de dépression de F. en mélange avec l'allophanate F. 195° du méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranol décrit plus loin et dont la structure  $\gamma$  est tenue pour certaine. Sans grand succès nous avons tenté de séparer les deux isomères VI et VII dans une colonne de CRAIG.

<sup>5)</sup> H. FAVRE & H. SCHINZ, *Helv.* **35**, 2388 (1952).

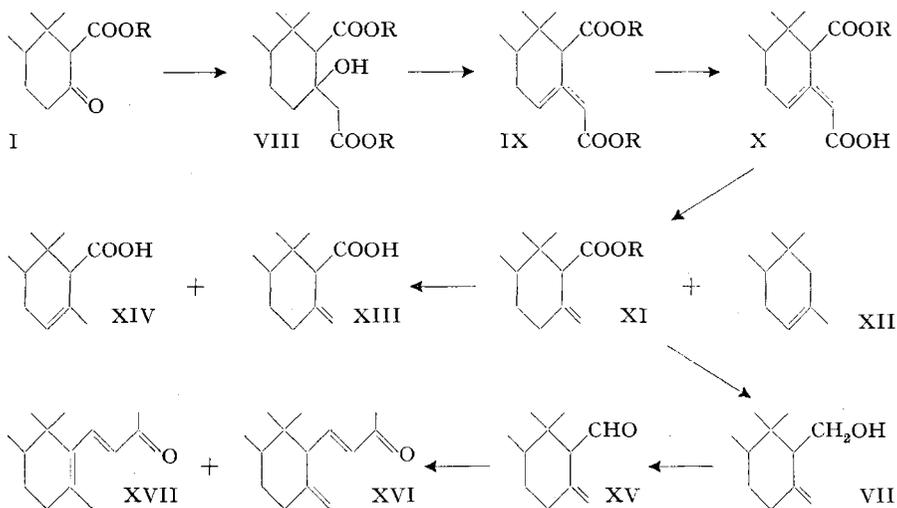
<sup>6)</sup> H. SCHINZ & G. SCHÄPPI, *Helv.* **30**, 1483 (1947).

## Deuxième méthode

Cette méthode est fondée sur l'obtention des doubles liaisons semi-cycliques d'après le procédé de O. WALLACH<sup>7)</sup>.

Le cétoester I ( $R = C_2H_5$ ) est condensé avec le bromacétate d'éthyle selon REFORMATZKY pour donner l'hydroxy-diester VIII. Le succès de cette opération est un indice du faible degré d'énolisation de I. La déshydratation de VIII en diester insaturé IX s'effectue par le chlorure de thionyle et la pyridine dans le chloroforme. La double liaison ne se trouve qu'en partie en position  $\beta, \gamma$  des groupes esters, ainsi que le montre le spectre UV, qui présente un maximum à  $218 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,77$ , provenant de l'isomère à double liaison marquée par une ligne pointillée. Ce diester est partiellement saponifié par la potasse alcoolique à 10% et donne le monoacide X; à cause de sa grande inertie, le groupe carbéthoxy en position 2 n'est pas attaqué dans ces conditions.

Par décarboxylation de ce monoacide X, on obtient, avec un rendement de 25 à 30%, le méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéraniate d'éthyle (XI) particulièrement pur. D'autres produits prennent naissance au cours de la thermolyse: 1° 13% env. d'un hydrocarbure  $C_{10}H_{18}$ , auquel on peut, selon le spectre IR, qui indique une double liaison trisubstituée, attribuer la formule du tetraméthyl-1,1,3,6-cyclohexène-3 (XII); 2° 7% d'un produit Eb.  $165^\circ/11$  Torr; 3° 2% d'alcool éthylique.



L'ester méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranique XI ressemble à son isomère  $\alpha$ <sup>8)</sup> quant aux données physiques. Dans le spectre UV., la valeur de  $\log \epsilon$  est cependant un peu plus élevée ( $218 m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,12$ ). Spectre IR, voir fig. 1. La saponification de cet ester par la potasse alcoolique à 20% en tube scellé, à  $170^\circ$ , donne un acide cristallisant en partie, F.  $55^\circ$ , absorbant très peu dans l'UV. Dans le spectre IR., il apparaît une bande  $>C = CH-$  très prononcée à  $810 cm^{-1}$ , alors que les bandes  $>C = CH_2$  à  $890$  et  $1640 cm^{-1}$  ont disparu. L'acide est

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. **360**, 26 (1908).

<sup>8)</sup> H. FAVRE & H. SCHINZ, Helv. **35**, 1627 (1952).

donc l'isomère  $\alpha$  (XIV) formé par migration de la liaison éthénoïdique semi-cyclique, tandis que l'isomère  $\gamma$  (XIII) n'est présent qu'en minime quantité.

La réduction de l'ester XI par  $\text{LiAlH}_4$  conduit au méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranol (VII), dont l'allophanate fond à  $195^\circ$ . Cet alcool se décompose facilement.

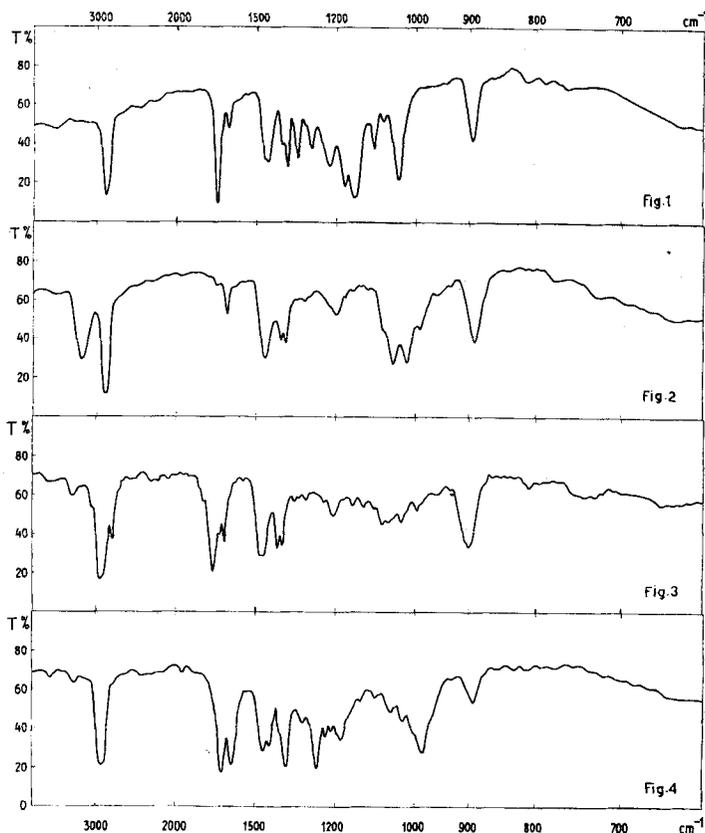


Fig. 1: Méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéraniate d'éthyle (XI):  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  1720;  $>\text{C}=\text{CH}_2$  1645, 892;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$  1390, 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 2: Méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranol (VII):  $-\text{OH}$  3330, 1042;  $>\text{C}=\text{CH}_2$  1648, 894;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$  1390, 1370  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 3: Méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV):  $-\text{CHO}$  1730;  $>\text{C}=\text{CH}_2$  1652, 895;  $>\text{C}=\text{CH}-$  1680, 810 faibles, provenant d'un peu d'isomère  $\alpha$  et évent. de  $\beta$  (1680);  $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$  1400, 1380  $\text{cm}^{-1}$ .

Fig. 4: Méthyl-6-ionones (irones)  $\gamma + \beta$  (XVI + XVII):  $-\text{CO}-$  conj. 1670;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  conj. *trans* (chaîne latérale) 1615;  $>\text{C}=\text{CH}_2$  1640, 890;  $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$  1370  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectre IR. voir fig. 2. Par oxydation de VII selon LAUCHENAUER & SCHINZ<sup>9)</sup>, on obtient, avec un faible rendement, le méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV). Comme accepteur d'hydrogène, l'aldéhyde cinnamique fut utilisé. L'aldéhyde XV est

<sup>9)</sup> Helv. **32**, 1265 (1949).

caractérisé par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 129–130°. Spectre UV.: 218 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,16. Spectre IR. voir fig. 3.

La condensation du méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV) avec l'acétone fut effectuée en présence d'hydrure de sodium, dans les conditions employées pour l'isomère  $\alpha^8$ ). La réactivité de XV est sensiblement plus grande que celle de l'homologue inférieur sans groupe méthyle en 6<sup>1</sup>). L'irone obtenue avait les propriétés suivantes: Eb. 81°/0,1 Torr;  $d_4^{20}$  = 0,9426;  $n_D^{20}$  = 1,5140. Selon le spectre UV., qui montre  $\lambda_{\max}$  295 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,76, la cétone est un mélange d'isomères, contenant env. 50% de  $\beta$ -irone (XVII)<sup>10</sup>). L'ozonolyse donne, d'autre part, une teneur d'env. 50% en  $\gamma$ -irone (XVI). L'aldéhyde non entré en réaction contient une proportion considérable de forme  $\beta$ , ainsi que le montre le spectre UV.:  $\lambda_{\max}$  248 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 3,8. Spectre du mélange des cétones XVI et XVII voir fig. 4.

L'absorption du groupement  $>C=CH_2$  dans les fréquences basses, à env. 890 cm<sup>-1</sup>, est toujours très forte et très caractéristique. La bande d'absorption à env. 1645 cm<sup>-1</sup> est très nette lorsque les composés sont de forme essentiellement  $\gamma$ ; elle devient d'une lecture plus difficile lorsque les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont présents. Dans les courbes d'absorption des dérivés (allophanates, phénylsemicarbazones), qui ne sont pas reproduites ici, les deux bandes caractéristiques sont beaucoup plus faibles, et celle de 1645 cm<sup>-1</sup> n'est souvent plus décelable.

Le mélange des cétones XVI et XVII fut transformé en phénylsemicarbazones. Le dérivé de la  $\beta$ -irone, F. 164°, fut aisément isolé dans les fractions les moins solubles. La forme  $\gamma$  fut retrouvée dans les parties les plus solubles. Une préparation de F. 140–141°, isolée avec un faible rendement, était la plus riche en  $\gamma$ -irone, comme il ressortit de son spectre IR.

Une préparation presque identique, F. 140–145°, fut convertie en dinitro-phénylhydrazone; deux dérivés furent séparés, F. 102–103° et 132–135° respectivement. Le dernier donna une nette dépression avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de (+)- $\gamma$ -irone, F. 132–133°<sup>11</sup>).

Il est évident qu'on ne pouvait attendre une identité: à part le fait que notre préparation est une irone racémique, et la préparation de comparaison, un corps optiquement actif, il faut admettre pour les deux composés une différence stéréochimique quant aux substituants dans les positions 2 et 6, comme on l'avait déjà constaté dans le cas des  $\alpha$ -irones synthétique et naturelle.

Nous remercions la Maison FIRMENICH & CIE, Genève, d'avoir encouragé ce travail.

### Partie expérimentale<sup>12</sup>)

Les réactions étant analogues à celles employées par B. WILLHALM, U. STEINER & H. SCHINZ<sup>1)</sup> pour la synthèse de la  $\gamma$ -ionone, on renonce ici à une description détaillée lorsque le mode opératoire est celui décrit par ces auteurs dans le mémoire précédent.

<sup>10</sup>) Calculé en se fondant sur la valeur log  $\epsilon$  = 4,05 pour une  $\beta$ -irone pure, L. RUZICKA, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & CH. TAVEL, Helv. **31**, 257 (1948).

<sup>11</sup>) P. BÄCHLI, C. F. SEIDEL, H. SCHINZ & L. RUZICKA, Helv. **32**, 1744 (1949); C. F. SEIDEL & L. RUZICKA, Helv. **35**, 1826 (1952). Cette dinitrophénylhydrazone correspond à la phénylsemicarbazone F. 178–179°.

<sup>12</sup>) Les F., déterminés dans un bloc de cuivre, ne sont pas corrigés.

## Première méthode

*Acétal de la triméthyl-1,1,6-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3 (II)*. 28,6 g de cétoester I dans 60 ml de benzène sont chauffés 3 h à reflux avec 9,2 g d'éthylène-glycol en présence de 0,5 g d'acide benzènesulfonique. On obtient 29 g d'acétal II (83%), Eb. 90–94°/0,1 Torr (et 5 g de résidu). Fraction d'analyse: Eb. 137–139°/12 Torr;  $d_4^{17} = 1,0611$ ;  $n_D^{17} = 1,4715$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{14}H_{24}O_4$  67,39; trouvée 67,56.

$C_{14}H_{24}O_4$     Calculé C 65,59    H 9,44%    Trouvé C 65,69    H 9,35%

*Réduction de l'ester-acétal II en III*. – a) D'après BOUVEAULT-BLANC. Une solution de 12 g d'ester-acétal II et de 0,5 g de formiate d'éthyle dans 185 ml d'alcool isoamylique anhydre, portée à ébullition, est additionnée de 13 g de Na par petites portions et avec vive agitation. Lorsque le sodium est dissous, on entraîne l'alcool amylique à la vapeur d'eau et extrait le résidu par l'éther. Le produit de réaction (8,4 g) est un mélange d'alcool-acétal III et d'ester-alcool II de départ. Il est traité par le borate d'éthyle de la façon habituelle. On isole ainsi 6,0 g d'alcool-acétal III (60%), purifié par son ester borique. Eb. 95–98°/0,2 Torr;  $d_4^{17} = 1,0568$ ;  $n_D^{17} = 1,4866$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{12}H_{22}O_3$  58,02; trouvée 58,28.

$C_{12}H_{22}O_3$     Calculé C 67,35    H 10,35%    Trouvé C 67,33    H 10,29%

b) Par  $LiAlH_4$ . 20 g d'ester-cétal II (0,078 mole) dissous dans 20 ml d'éther sec sont réduits par 3,2 g (0,084 mole) de  $LiAlH_4$  dans 100 ml d'éther sec. L'excès de réactif est détruit par quelques gouttes d'eau, et le complexe, décomposé par 300 ml de NaOH à 10%. On obtient 12 g (72%) d'alcool-acétal III, Eb. 94–98°/0,2 Torr, et 3 g de résidu. Il ne fut pas possible d'obtenir un allophanate cristallisé.

*Triméthyl-1,1,6-hydroxyméthyl-2-cyclohexanone-3 (IV)*. 12 g d'alcool-acétal III sont agités à la température ordinaire pendant 24 h avec 6 ml d'une solution aqueuse saturée d'acide tartrique et 1 ml d'éther. On obtient, après le traitement habituel, 6,5 g (68%) de céto-alcool IV, Eb. 85–87°/0,05 Torr, dont il n'est pas possible d'obtenir des valeurs analytiques satisfaisantes. La dinitro-2,4-phénylhydrazone se sépare sous forme d'huile. L'allophanate, en revanche, est aisément cristallisable dans  $CH_3OH$ : F. 156–158,5°.

$C_{12}H_{20}O_4N_2$     Calculé C 56,23    H 7,87%    Trouvé C 56,30    H 7,93%

*Tétraméthyl-1,1,3,6-hydroxyméthyl-2-cyclohexanol-3 (V)*. Au magnésien préparé à partir de 25 g de  $CH_3I$  et 4,3 g de Mg dans 60 ml d'éther sec on ajoute, à  $-15^\circ$  et en agitant, 6,5 g de céto-alcool IV dissous dans 65 ml d'éther sec. Après un repos de 12 h à température ordinaire, on chauffe 1 h à ébullition à reflux. La décomposition du complexe se fait par 100 ml d'une solution saturée de  $NH_4Cl$ . Après le traitement habituel, on obtient à la distillation 4,4 g (58%) de glycol V, Eb. 95–101°/0,06 Torr;  $n_D^{24} = 1,4780$ . Résidu 1 g.

*Méthyl-6-cyclogéranols  $\alpha$  et  $\gamma$  (VI et VII)*. 4,4 g de diol V et 11 g d'anhydride acétique sont chauffés 3/4 h à reflux en présence de 4 gouttes de pyridine (température du bain 165–175°). On chasse l'acide acétique formé et l'excès d'anhydride acétique à pression normale, puis distille le diacétate, Eb. 125–150°/12 Torr; 4,75 g.

La pyrolyse du diacétate s'effectue en instillant ce produit dans un ballon de VIGREUX (10 ml) chauffé à 280–300° et en distillant l'acétate de méthyl-6-cyclogéranyle au fur et à mesure de sa formation. Le traitement habituel du produit recueilli donne 2,2 g de monoacétate, Eb. 90–105°/12 Torr. Pour éliminer les parties cétoniques éventuelles, le produit est traité par le réactif P de GIRARD & SANDULESCU. On obtient ainsi 1,7 g d'acétate de méthyl-6-cyclogéranyle,  $n_D^{22} = 1,4720$ .

La saponification par chauffage pendant 1 h au b.-m. avec 10 ml de  $KOH-CH_3OH$  à 20% donne 0,8 g d'alcool (mélange de VI et VII), Eb. 105°/12 Torr;  $n_D^{25} = 1,4840$ .

Le produit est transformé en allophanate; brut, ce dernier fond à 145–155°; après 11 cristallisations dans  $CH_3OH$  on isole une poudre cristalline, dont le F. 197° est constant.

$C_{13}H_{22}O_3N_2$     Calculé C 61,39    H 8,72%    Trouvé C 61,20    H 8,62%

## Deuxième méthode

*Condensation du cétoester I avec le bromacétate d'éthyle selon REFORMATZKY.* D'un mélange de 25 g de cétoester I, 24 g de bromacétate d'éthyle (20% d'excès), 25 ml de benzène et 25 ml d'éther secs anhydres, 10 ml sont introduits en une fois dans un ballon contenant 10,8 g de zinc en copeaux (40% d'excès), activé avec de l'iode. Après avoir amorcé la réaction en chauffant on ajoute le reste de la solution goutte à goutte de manière à maintenir une douce ébullition. Après addition, on chauffe encore  $\frac{1}{2}$  h au b.-m. Par le traitement habituel, on obtient 21,3 g (60%) d'hydroxy-diester VIII, Eb. 110–125°/0,3 Torr. Un autre essai avec 232 g de cétoester I fournit 272 g (82%) de produit VIII. Fraction d'analyse: Eb. 112°/0,04 Torr;  $d_4^{20} = 1,0579$ ;  $n_D^{20} = 1,4642$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{16}H_{28}O_5$  78,72; trouvée 78,38.

$C_{16}H_{28}O_5$  Calculé C 63,97 H 9,40% Trouvé C 63,79 H 9,27%

*Déshydratation de l'hydroxy-diester VIII en diester insaturé IX.* A une solution refroidie de 24,6 g de  $SOCl_2$  (20% d'excès par rapport à VIII), 22,4 g de pyridine (65% d'excès) et 40 ml de  $CHCl_3$  on ajoute goutte à goutte 51,6 g d'hydroxy-diester VIII et 22,4 g de pyridine (65% d'excès), dissous dans 50 ml de  $CHCl_3$ . On abandonne 30 min. à température ambiante, puis chauffe dans l'espace de  $\frac{3}{4}$  h jusqu'à 122°, en distillant une partie du solvant. Le traitement habituel donne 47 g (97%) de diester insaturé IX, passant à 100–110°/0,04 Torr. Fraction d'analyse: Eb. 107°/0,04 Torr;  $d_4^{20} = 1,0251$ ;  $n_D^{20} = 1,4730$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{16}H_{26}O_4$  |<sub>1</sub> 76,73; trouvée 77,27. Spectre UV.: 220  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,74$ ; 240: 3,56; 260: 1,80; 300: 1,58.

$C_{16}H_{26}O_4$  Calculé C 68,05 H 9,28% Trouvé C 67,88 H 9,33%

*Mono-acide X.* 122,1 g de diester insaturé IX sont chauffés à reflux avec 150 ml d'eau et 100 ml de  $CH_3OH$  contenant 36,3 g de KOH. On isole de la manière habituelle 0,9 g de parties neutres et 105 g d'acide-ester X, passant à 120–140°/0,03 Torr.

*Méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéraniate d'éthyle (XI).* La décarboxylation de 199,1 g de mono-acide X s'effectue par portions de 30 g environ. On fait tomber goutte à goutte l'acide X brut dans un ballon de CLAISEN, rempli à moitié d'anneaux de RASCHIG et chauffé à 300°. Les produits de pyrolyse sont distillés au fur et à mesure de leur formation; il reste après chaque essai env. 10 g de résidu. Le distillat est fractionné dans un ballon de VIGREUX: 1) 85°/760 Torr, 5 g, alcool éthylique; 2) 47–50°/12 Torr, 26,3 g, hydrocarbure; 3) 113 à 120°/12 Torr, 45 g (28% de la théorie), ester XI; 4) 160–165°/12 Torr, 13,8 g, liquide jaune; 5) résidu, 5 g.

La fraction 2 est redistillée sur Na: Eb. 44°/12 Torr;  $n_D^{19} = 1,4563$ .

$C_{10}H_{18}$  Calculé C 86,87 H 13,13% Trouvé C 86,86 H 13,18%

La fraction 3 est refractionnée. La plus grande partie du produit distille à 109°/12 Torr;  $d_4^{20} = 0,9507$ ;  $n_D^{20} 1,4662$ ;  $RM_D$  calculée pour  $C_{13}H_{22}O_2$  |<sub>1</sub> 61,22; trouvée 61,29. – Spectre UV.: 220  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,10$ ; 224: 3,12; 240: 2,70; 260: 2,10; 280: 2,13. – Spectre IR. voir partie théorique.

$C_{13}H_{22}O_2$  Calculé C 74,24 H 10,55% Trouvé C 74,24 H 10,54%

1,5 g d'ester XI est chauffé 8 h en tube scellé, à 170°, avec 2,15 g de KOH dans 10,7 ml de  $CH_3OH$ . On isole 1,26 g d'acide distillant à 105°/0,2 Torr, qui se prend lentement en gros cristaux incolores, F. 55°; il ne se sublime pas.

Spectre UV.: 220  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,00$ ; 240: 2,6; 260: 2,15. D'après le spectre IR. voir partie théor.) c'est l'acide méthyl-6- $\alpha$ -cyclogéranique (XIV), alors que l'isomère  $\gamma$  (XIII) est pratiquement absent.

*Méthyl-6- $\gamma$ -cyclogéranol (VII).* 22 g d'ester XI sont réduits par 5,5 g (175% d'excès) de  $LiAlH_4$  dans 200 ml d'éther sec. Après l'addition de l'ester, on chauffe encore 4 h au b.-m. On obtient de la manière habituelle 16,6 g (94%) d'alcool VII, Eb. 107–110°/12 Torr. Le produit est relativement instable. Aussi fut-il impossible d'en obtenir des valeurs analytiques satisfaisantes.

L'allophanate, cristallisé dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ , fond à  $195^\circ$ ; pas d'abaissement du F en mélange avec la préparation obtenue selon la première méthode.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$  Calculé C 61,39 H 8,72% Trouvé C 61,41 H 8,64%

*Méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV)*. L'oxydation selon LAUCHENAUER & SCHINZ<sup>8)</sup> de 23,75 g d'alcool VII se fait par portions d'env. 6 g par l'aldéhyde cinnamique. On obtient 14,2 g d'aldéhyde brut. La rectification dans une colonne de WIDMER donne: 1)  $94-98^\circ/12$  Torr, 4,81 g; 2)  $100-107^\circ/12$  Torr, 2,0 g; 3)  $107-108^\circ/12$  Torr, 2,0 g. La fraction 1 est rectifiée pour donner 4,2 g (15%) de méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV). Fraction d'analyse: Eb.  $90/12$  Torr;  $d_4^{20} = 0,9277$ ;  $n_D^{20} = 1,4793$ ;  $\text{RM}_D$  calculée pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$   $\left[ \begin{smallmatrix} - \\ 1 \end{smallmatrix} \right] 50,34$ ; trouvée 50,84. – Spectre UV.: 220  $\mu\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,14$ ; 240: 2,72; 260: 2,40; 280: 2,30; 300: 2,26. – Spectre IR. voir partie théorique.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone, paillettes jaunes, F.  $129-130^\circ$ , est instable; des valeurs analytiques exactes ne purent être obtenues.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 58,94 H 6,41% Trouvé C 58,24 H 6,39%

*Condensation du méthyl-6- $\gamma$ -cyclocitral (XV) avec l'acétone*. On fait réagir 40 mg de NaH avec 8 ml d'acétone anhydre; il se forme un léger précipité blanc. On ajoute 2,0 g d'aldéhyde XV. Sous atmosphère de  $\text{N}_2$ , la solution est agitée 3 à 4 h. Une opération identique est effectuée simultanément à partir de 2,2 g d'aldéhyde XV. Après le traitement habituel le produit obtenu de ces deux essais est distillé. Après une fraction de tête, Eb.  $50-55^\circ/12$  Torr, et une fraction intermédiaire, Eb.  $60-90^\circ/0,03$  Torr, d'aldéhyde n'ayant pas réagi, on recueille 2,8 g (54%) d'irone brute, Eb.  $90-100^\circ/0,03$  Torr.

L'aldéhyde régénéré de la fraction intermédiaire montre  $\lambda_{\text{max}}$  248  $\mu\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,80$  et est constitué en grande partie par l'isomère  $\beta$ .

L'irone brute est distillée deux fois et présente finalement Eb.  $80/0,01$  Torr;  $d_4^{20} = 0,9426$ ;  $n_D^{20} = 1,5140$ ;  $\text{RM}_D$  calculée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$   $\left[ \begin{smallmatrix} - \\ 2 \end{smallmatrix} \right] 63,73$ ; trouvée 65,89;  $\text{EM}_D = +2,16$ . – Spectres UV. et IR. voir partie théorique.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$  Calculé C 81,50 H 10,75% Trouvé C 81,31 H 10,78%

Ozonolyse: 200 mg de méthyl-6-ionone (mélange des formes  $\gamma$  et  $\beta$  (XVI et XVII)), sont ozonés selon la méthode utilisée pour les composés à double liaison semicyclique<sup>10)</sup>. 60 mg du dérivé formé avec la dimédone sont obtenus, correspondant à une teneur de 51% de forme  $\gamma$  (facteur de correction  $100/35$ ).

Phénylsemicarbazones. 1,2 g du mélange des cétones XVI et XVII et 1,0 g de phénylsemicarbazide sont chauffés 2 h au b.-m. dans 6 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Après refroidissement, il se sépare 1,65 g de dérivé que l'on cristallise dans  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Par recristallisations fractionnées on obtient: 1) une première fraction, F. brut  $159-162^\circ$ , s'élevant après deux cristallisations à  $164^\circ$ ; aiguilles très fines, jaunissant à la lumière, ne donnant pas de dépression du F. en mélange avec une phénylsemicarbazone de  $\beta$ -irone authentique; 2) une seconde fraction, F.  $138-145^\circ$  (0,7 g), donnant après de nombreuses cristallisations 0,550 g de dérivé jaunissant à la lumière, F.  $162-163^\circ$  ( $\beta$ -irone), et 0,150 g de dérivé F.  $140-141^\circ$  ( $\gamma$ -irone): par cristallisation fractionnée on en tire une phénylsemicarbazone de F.  $150^\circ$ , qui selon le spectre IR. semble un peu moins riche en  $\gamma$ -irone que la préparation F. 140 à  $141^\circ$ ; 3) une troisième fraction, fines aiguilles F.  $125-140^\circ$  (0,1 g), qui est cristallisée finalement avec la fraction 2. La préparation F.  $150^\circ$  est analysée:

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{ON}_3$  Calculé C 74,30 H 8,61% Trouvé C 74,37 H 8,59%

Dinitro-2,4-phénylhydrazones. 110 mg de phénylsemicarbazone F.  $140-145^\circ$  sont transformés en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Celle-ci, brute, fond à  $87-90^\circ$ . Il est aisé d'en isoler des paillettes rouge foncé, F.  $102-103^\circ$  constant (A), et des aiguilles jaune clair, F.  $132-135^\circ$  non constant (B).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$  Calculé C 62,16 H 6,78% Prép. A Trouvé C 62,19 H 6,82%  
 „ B „ „ 62,06 „ 6,86%

Ces dérivés donnent des dépressions de  $20^\circ$  en mélange avec les dinitro-2,4-phénylhydrazones des irones  $\alpha$  et  $\gamma$ , connues à ce jour, F.  $103-104^\circ$  et  $132-133^\circ$  respectivement.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse de l'EPF par M. W. MANSER. Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. O. HÄFLIGER à l'aide d'un appareil BECKMAN, et les spectres IR.<sup>13)</sup>, par M. le Prof. H. H. GÜNTARD au moyen d'un spectrophotomètre BAIRD à double faisceau, au laboratoire de chimie organique de l'EPF.

## SUMMARY

Using 1,1,6-trimethyl-2-carbethoxy-cyclohexan-3-one as starting material, 6-methyl- $\gamma$ -cyclogeranic ester, 6-methyl- $\gamma$ -cyclogeraniol, and 6-methyl- $\gamma$ -cyclocitral have been synthesized. 6-Methyl- $\gamma$ -cyclocitral, condensed with acetone, led to a mixture of about equal parts of 6-methyl- $\gamma$ - and 6-methyl- $\beta$ -ionone ( $\gamma$ - and  $\beta$ -irone). The two ketones have been separated by means of their phenylsemicarbazones.

Laboratoire de chimie organique de l'Ecole  
Polytechnique Fédérale, Zurich

---

<sup>13)</sup> Déterminés en suspension dans le nujol pour les dérivés solides, et à l'état non dilué pour les dérivés liquides.

## 150. Das Dipolmoment der Dicarbonsäuren

von Cl. Béguin<sup>1)</sup> und T. Gäumann

(13. VI. 58)

Die geringe Flüchtigkeit der Dicarbonsäuren, ihre schlechte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und ihre Tendenz zur Assoziation erschweren die Bestimmung ihres Dipolmoments. Verschiedene Autoren haben Löslichkeiten bestimmt<sup>2)</sup>. Daraus kann entnommen werden, dass die Löslichkeit in Benzol proportional der Länge der Kohlenstoffkette zunimmt. Sie erreicht für Sebacin-säure bei  $65^\circ 3 \cdot 10^{-3}$  Mol/l. In Toluol und Tetrachlorkohlenstoff bewegen sich die Löslichkeiten in der gleichen Grössenordnung. Solch kleine Konzentrationen lassen aber keine genaue Bestimmung des Dipolmoments in Lösung zu. Einzig in Dioxan erreicht die Löslichkeit einige Molprozent und macht damit eine Messung des Moments möglich. Diese Löslichkeitszunahme muss auf das Zustandekommen einer Wasserstoffbrücke zwischen der Carboxylgruppe und dem Dioxan zurückgeführt werden. Wir versuchen im folgenden, anhand von Dipolmomentmessungen einer Reihe von Dicarbonsäuren Aufschluss über ihre Struktur und insbesondere die Möglichkeit der Rotation bei längeren Ketten zu erhalten.

---

<sup>1)</sup> Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von CL. BÉGUIN, No. 2775, ETH 1957.

<sup>2)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 36th ed., 1954, Chemical Rubber Publishing Co. - J. M. WEISS & C. R. DOWNS, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1003 (1923); P. G. DESAI & A. M. PATEL, J. Indian chem. Soc. **12**, 131 (1935); M. DAVIES & D. M. GRIFFITHS, Trans. Farad. Soc. **49**, 1405 (1953); W. HERZ & E. LORENTZ, Z. physikal. Chem. **A 140**, 42 (1929).