

Lorsqu'on opère en creuset de platine jouant le rôle d'anode, l'électrolyse se passe normalement et le métal recueilli à la cathode ne contient pratiquement que les impuretés métalliques plus électropositives que le Ta, contenues dans les matières premières et les matériaux utilisés.

5. Le rendement de courant de ces électrolyses est en général plutôt bas. Cela ne signifie pas, à notre avis, que la réaction de décharge des ions Me^{5+} ne participe au processus électrochimique que dans la proportion de ce rendement relativement faible. Il semble plutôt qu'une partie du métal formé à la cathode se transforme par des réactions secondaires, parmi lesquelles l'une a pu être observée dans certains cas; c'est la «retombée» mécanique du métal de la cathode sur le fond du creuset de graphite, métal qui, à l'anode, est redissous électrolytiquement.

Les prévisions faites antérieurement¹⁾ sur le comportement électrolytique des solutions cryolithiques des oxydes de Ta, de Nb et de V se sont bien confirmées; on obtient à la cathode le métal de l'oxyde selon un processus qui semble bien être primaire. Lorsqu'on opère avec une anode de graphite, un élément perturbateur inattendu intervient: il y a toujours un dépôt de carbone à la cathode, principalement sous forme de carbure. Aucune explication satisfaisante n'a pu être encore donnée de ce phénomène.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

SUMMARY

The electrolysis of the cryolitic solutions of the pentoxides of Ta, Nb or V gives on the cathode a deposit of the metal of the pentoxides, with practically no Al. This result is a confirmation of the primary discharge of the Me^{5+} ions. When operating with a carbon anode, the metals deposited on the cathode are contaminated with carbon, present mainly as carbide.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

229. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXIX¹⁾ Synthèses des *cis*- et *trans*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4- tétrahydropyrannes

par Yves-René Naves et Paul Tullen

(6 IX 61)

NAVES, LAMPARSKY & OCHSNER²⁾ ont reconnu la présence, dans l'huile essentielle de géranium de l'île de la Réunion, des *cis*- et *trans*-[méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyrannes (I). Dans le même temps, le «Rosenoxyd» découvert dans l'huile essentielle de rose de Bulgarie par SEIDEL & STOLL³⁾ a été retrouvé dans celle

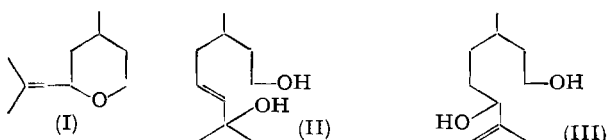
¹⁾ CLXXVIII^e communication: Bull. Soc. chim. France, à l'impression.

²⁾ Y. R. NAVES, D. LAMPARSKY & P. OCHSNER, Bull. Soc. chim. France 1961, 645. Voyez ég. A. MELERA & Y. R. NAVES, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 1937 (1961).

³⁾ C. F. SEIDEL & M. STOLL, Helv. 42, 1830 (1959).

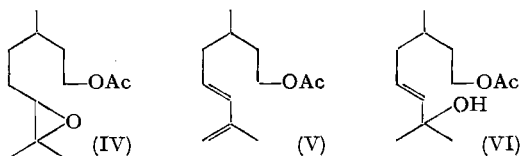
de géranium et identifié comme l'isomère *cis* par SEIDEL, FELIX, ESCHENMOSER, BIEMANN, PALLUY & STOLL⁴⁾. Ces auteurs ont préparé cet isomère à partir du déhydrocitronellol (diméthyl-2,6-octadiène-2,4-ol-8).

OHLOFF, KLEIN & SCHENK viennent de faire connaître⁵⁾ une synthèse des oxydes *cis* et *trans* à partir du β -citronellol. Le mélange d'hydroperoxydes résultant de l'oxydation photosensibilisée de l'alcool a été réduit au moyen du sulfite de sodium en un mélange contenant 60% de diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8 (II) et 35% de diméthyl-2,6-octène-1-diol-3,8 (III). Le premier, mis en présence d'acide, a donné, à la température ordinaire, le diméthyl-2,6-octène-2-diol-4,8 déshydraté en un mélange de 55% d'oxyde *cis* avec 45% d'oxyde *trans*. Le second, traité par plus d'acide, à température élevée, a donné un mélange de déhydrocitronellols qui a été converti en un mélange d'oxydes renfermant les isomères avec l'insaturation en 1 ou en 2 de la chaîne latérale.



La publication faite par OHLOFF et collaborateurs nous amène à exposer sans plus attendre certains des travaux qui ont servi à la demande de brevet suisse de L. GI-VAUDAN & CIE, S.A., enregistrée le 15. 3. 1961 sous N° 3089/61. Il a été fait notamment état, dans cette demande, de l'hydroperoxydation du citronellol et d'esters du citronellol. Nous allons laisser de côté le cas du β -citronellol et décrire ici les produits qui ont été obtenus à partir de l'acétate de β -citronellyle.

La production d'alcools à partir des hydroperoxydes⁶⁾ de substances terpéniques renfermant une insaturation $>C=CH-$ est particulièrement bien illustrée dans la mise en œuvre d' α -pinène par BAIN & GARY⁷⁾. La réduction des hydroperoxydes donne notamment le «pinène-oxyde» (époxy-2,3-pinane), les *cis*- et *trans*-pinène-3-ols-2, le *trans*-verbénol et le verbénène. Les pinène-3-ols-2 agités avec une solution à 1% d'acide sulfurique engendrent rapidement les verbénols correspondants. La formation de pinocarvéols est relativement peu importante.



Nous avons obtenu, à partir de l'acétate de β -citronellyle, des résultats similaires. L'hydroperoxydation dans l'oxygène procède assez rapidement jusqu'à un indice de peroxydation 15 (en mg d'oxygène actif, déterminé par iodométrie), ce qui cor-

⁴⁾ C. F. SEIDEL, D. FELIX, A. ESCHENMOSER, K. BIEMANN, E. PALLUY & M. STOLL, *Helv.* **44**, 598 (1961).

⁵⁾ G. OHLOFF, E. KLEIN & G. O. SCHENK, *Angew. Chem.* **73**, 578 (1961).

⁶⁾ R. CRIEGEE, *Organische Peroxyde*, dans *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 515 (1950).

⁷⁾ J. F. BAIN & W. Y. GARY, assignés to THE GLIDDEN COMPANY, Brevet USA, N° 2911442, dél. 3. 11. 59.

respond à 21,6% d'hydroperoxydes. L'obtention de valeurs plus élevées a pour corollaire la production plus rapidement croissante de produits secondaires.

Les hydroperoxydes ont été réduits au moyen d'une solution tiède, légèrement alcalinisée, de sulfite de sodium. La distillation des produits neutres issus de la réduction a donné, outre l'acétate de β -citronellyle récupéré, notamment:

l'acétate de l'époxy-2,3-dihydrocitronellol (IV);

l'acétate de (déhydro- Δ^8)- α -citronellyle (acétate de diméthyl-2,6-octadiène-1,3-ol-8) (V);

le mono-acétate de diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8 (VI), en majorité sous forme *trans*.

Les rendements relatifs en ces produits sont entre eux comme 40, 30 et 30.

L'acétate d'époxy-2,3-citronellyle a été identifié par comparaison avec une préparation obtenue à partir d'acétate de β -citronellyle et d'acide perbenzoïque. Celui de (déhydro- Δ^8)- α -citronellyle l'a été par l'hydrogénation en acétate du diméthyl-2,6-octanol-8 et par ses caractères physiques, notamment par le spectre d'absorption IR. Celui-ci renferme les bandes $\nu(\text{C}=\text{C})$ de 1648 (avec épaulement 1652) et 1610 cm^{-1} , $\delta(\text{C}-\text{H})$ de 970 et 886 cm^{-1} correspondant aux groupes $>\text{C}=\text{CH}_2$ et $-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*, ces groupes étant conjugués.

Le mono-acétate de diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8 a été hydrolysé. Le spectre d'absorption IR. du mélange d'alcools obtenu montre des absorptions de 1650 et 972 cm^{-1} et une absorption confuse vers 690 cm^{-1} ; l'isomère *trans* est donc largement prédominant. Le mélange d'alcools a été hydrogéné en diméthyl-2,6-octanediol-2,8, identifié au produit de l'hydrogénation de l'hydroxy-dihydrocitronellal (diméthyl-2,6-octanol-2-al-8) obtenu à partir de citronellal par hydratation de son dérivé hydrogénosulfitique.

Le mélange d'alcools émulsionné durant 3 h avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à 5% a donné environ 60% de la théorie en un mélange des [méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranes renfermant 85% d'oxyde *cis* et 15% d'oxyde *trans*.

Nous avons constaté que l'acétate de β -citronellyle soumis à l'oxydation en présence d'une forte irradiation par l'arc au mercure ne donne pas de résultats notablement différents. L'intervention d'un photosensibilisateur (en l'espèce le rose Bengale) dans le sens des travaux de G. O. SCHENK⁸⁾ (voyez également⁹⁾), semble déterminante pour faire évoluer les réactions vers le bilan exposé par OHLOFF, KLEIN & SCHENK.

SCHENK, EGGERT & DENK¹⁰⁾ ont souligné que, tandis que l'hydroperoxydation de l' α -pinène conduit au peroxyde de verbényle, l'hydroperoxydation photosensibilisée donne jusqu'à 80% d'hydroperoxyde de *trans*-pinocarvyle. Nous pouvons dès lors réaliser, par l'analogie que peuvent présenter les hydroperoxydations de l' α -pinène et du β -citronellol, que celle de ce dernier alcool ait pu donner, par l'intervention d'un photosensibilisateur, notablement d'hydroperoxyde réductible en diméthyl-2,6-octène-1-diol-3, 8.

La production d'acétate d'époxy-2,3-dihydrocitronellyle peut s'expliquer par une réaction de PRILESHAJEW, l'hydroperoxyde en C-2 de l'acétate du diméthyl-2,6-

⁸⁾ G. O. SCHENK, Angew. Chem. 69, 579 (1957).

⁹⁾ A. NICKON & J. F. BAGLI, J. Amer. chem. Soc. 81, 6330 (1959).

¹⁰⁾ G. O. SCHENK, H. EGGERT & W. DENK, Liebigs Ann. Chem. 584, 180 (1953).

octène-3-ol-8 réagissant avec l'acétate de β -citronellyle¹¹). Celle des déhydro- α -citronellols (diméthyl-octadiène-1,3-ols-2) semble résulter de la déshydratation des diméthyl-2,6-octène-3-ols-2. Ainsi l'hydroperoxyde sur C-2 du diméthyl-2,6-octène-3-ol-8 serait le produit largement prédominant de l'action de l'oxygène, et il apparaît possible d'élever le rendement en acétates des diméthyl-2,6-octène-3-ols-8.

Partie expérimentale

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHEE HOHL, les mesures spectrométriques et chromatographiques l'ont été par Mlle YVETTE SCHMIDELY, et les autres mesures physiques, par M. JEAN PLUMETTAZ. Il a été fait usage de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et Infracord, d'un chromatographe modèle 310 de la F. & M. SCIENTIFIC CORPORATION, avec colonnes de 2 m de longueur et 0,45 cm de diamètre. — Δn représente ($n_F - n_C$)¹⁰.

β -Citronellol, acétate de β -citronellyle. Le β -citronellol a été obtenu par réduction PONNDORF de (+)- β -citronellal extrait d'huile essentielle de citronnelle: $d_4^{20} = 0,8551$; $n_D^{20} = 1,45358$; $n_B^{20} = 1,45612$; $n_F^{20} = 1,46228$; $\Delta n = 87,0$; $\Delta n/d = 101,7$; $[\alpha]_D^{20} = +4,26^\circ$. La chromatographie de vapeurs (CPVL) sur hyprose SP 80 de Dow CHEMICAL ([oktakis-2-hydroxypropyl]-sucrose) à 20% sur celite (Embacel), à 140°, dans l'hydrogène effluant à l'atmosphère au débit de 60 ml/min, a indiqué un degré de pureté de 99%. L'examen du spectre IR. a confirmé l'absence d' α -citronellol.

L'acétate a été préparé: Eb. = 87–88°/4 Torr; $d_4^{20} = 0,8894$; $n_D^{20} = 1,44045$; $n_B^{20} = 1,44300$; $n_F^{20} = 1,44920$; $\Delta n = 87,5$; $\Delta n/d = 98,4$; $[\alpha]_D^{20} = +2,59^\circ$.

L'examen par CPVL comme ci-dessus, mais à 160°, a indiqué un taux de pureté de 98,7 % et l'étude du spectre IR. la structure β -citronellique.

Hydroperoxydation et réduction des hydroperoxydes. 828 g d'acétate de citronellyle ont été vivement agités au moyen d'un Vibromischer dans l'oxygène humide, à $50^\circ \pm 5^\circ$, sous irradiation. Celle-ci a été réalisée avec une lampe HANAU à vapeur de mercure, à enveloppe de quartz, immergée dans le liquide. La consommation de la lampe était de 315 watts et l'énergie lumineuse relative émise était (entre parenthèses), en fonction de λ (en m μ): à 248 (11); 254 (8); 265 (25); 270 (4); 280 (12); 289 (6); 297 (17); 302 (33); 313 (65); 334 (8); 366 (100); 405 (33); 408 (33); 436 (54).

L'indice de peroxydation déterminé par iodométrie en présence d'un fort excès de KI, exprimé en mg O actif par g, s'est élevé régulièrement jusqu'à 15,6 et l'opération (durée 56 h) a été alors interrompue. Le volume total d'oxygène absorbé (20–22°; 730–740 Torr) a été de 30 l, ce qui correspond à la production d'environ 260 g d'hydroperoxydes.

Le produit a été traité à $40^\circ \pm 5^\circ$ par la solution de 400 g de Na₂SO₃, 7 H₂O dans 2000 ml d'eau, en maintenant la réaction légèrement alcaline à la phénolphaléine et en établissant une émulsion au moyen d'un Vibromischer. La réduction a demandé 27 h.

L'extrait obtenu au moyen d'éther de pétrole Eb. = 60–80°, lavé à neutralité et séché, a été distillé. Il a été récupéré 516 g d'acétate de citronellyle sensiblement pur et obtenu 298,5 g de produits d'oxydation bruts.

L'opération a été répétée sans irradiation, avec des résultats sensiblement équivalents. Les courbes des deux produits bruts en CPVL, sur Reoplex 100 de GEIGY à 25% sur celite, à 180°, étaient semblables.

Isolement des produits d'oxydation. 131 g de produit brut ont donné par distillations systématiques: 27 g d'acétate de β -citronellyle; 23 g d'acétate de l'époxy-2,3-dihydrocitronellol; 32 g d'acétate du (déhydro- β)- α -citronellol (diméthyl-2,6-octadiène-1,3-ol-8); 25 g de mono-acétate du diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8.

Acétate de l'époxy-2,3-dihydrocitronellol. Eb. = 95–96°/3,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9514$; $n_D^{20} = 1,43752$; $n_B^{20} = 1,43970$; $n_F^{20} = 1,44512$; $\Delta n = 76,0$; $\Delta n/d = 80,0$; RM_D = 59,30 (calculée = 58,71); $[\alpha]_D^{20} = +2,19^\circ$.

C₁₂H₂₂O₃ (214,30) Calc. C 67,25 H 10,35% Tr. C 67,23 H 10,39%

Spectre IR.: 1748 (FF); 1466 (F); 1377–1366 (b. crén., F); 1323 (mf); 1243 (FF); 1121 (F); 1104 (f); 1057–1035 (b. crén., F); 972–960 (b. crén., m); 929 (f); 894 (m); 874 (mF); 798 (m); 744 (f); 686–679 (b. crén., m).

¹¹) V. E. H. FARMER & A. SUNDRALINGAM, J. chem. Soc. 1942, 141; ¹⁰), p. 184.

Le produit a été préparé pour comparaison à partir de 25 g d'acétate de β -citronellyle et de 21,3 g d'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Il a présenté des caractères (y compris le spectre IR.) pratiquement équivalents, en particulier $[\alpha]_D^{20} = +2,21^\circ$.

La CPVL sur Reoplex 100 de GEIGY à 25% sur celite, à 180°, a indiqué des taux de pureté de 98–99%.

Epoxy-2,3-dihydrocitronellol. Le produit a été obtenu par saponification de l'acétate. 16 g d'acétate et 9 g d'hydroxyde de potassium dans 75 ml de méthanol et 3,5 ml d'eau ont été portés 1 h 30 min à reflux. L'époxy-alcool a été distillé: Eb. = 104–105°/2,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9397$; $n_D^{20} = 1,45283$; $n_F^{20} = 1,45505$; $n_{F'}^{20} = 1,46042$; $An = 76,0$; $An/d = 80,9$; $RM_D = 49,72$ (calculée = 49,35); $[\alpha]_D^{20} = -2,38^\circ$.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,26) Calc. C 69,72 H 11,70% Tr. C 69,66 H 11,92%

Spectre IR.: 1453 (F); 1374 (F); 1320 (m); 1247 (m); 1176 (m); 1147 (m); 1116 (mF); 1060 (FF); 1012 (m); 971 (F); 914 (f); 894 (m); 874 (m); 849 (m); 796–790 (b. crén., m); 736 (mf); 679 (m).

Acétate du diméthyl-2,6-octadiène-1,3-ol-8 ([déhédro- Δ^3]- α -citronellol). Eb. = 81–82°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9119$; $n_D^{20} = 1,46455$; $n_F^{20} = 1,46825$; $n_{F'}^{20} = 1,47722$; $An = 126,7$; $An/d = 138,9$; $RM_D = 59,82$ (calculée = 58,33, d'où $EM_D = +1,59$); $[\alpha]_D^{20} = +11,07^\circ$.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196,28) Calc. C 73,43 H 10,27% Tr. C 73,61 H 10,52%

La CPVL sur Reoplex 100 de GEIGY à 25% sur celite, à 180°, a indiqué un taux de pureté de 97,6%, les impuretés étant, d'après les volumes de rétention, l'acétate de l'époxy-2,3-dihydrocitronellol et le mono-acétate du diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8.

Spectre IR.: 1748 (FF); 1648 (mf, avec sh 1652); 1610 (m); 1458–1441 (b. crén., F); 1385–1364 (b. crén., F); 1240 (FF); 1141 (m); 1048 (FF); 970 (FF); 928 (f); 886 (F); 853 (mf); 827 (f); 808 (mf); 769 (f).

8 g de cet acétate, 30 ml d'acétate d'éthyle et 1,0 g Pt (O_2) ADAMS agités à 20° dans l'hydrogène en ont absorbé en 60 min 2060 ml (20°; 728 Torr). Le produit a été distillé: Eb. = 71–72°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,8652$; $n_D^{20} = 1,42383$; $n_F^{20} = 1,42605$; $n_{F'}^{20} = 1,43143$; $An = 76,0$; $An/d = 87,8$; $RM_D = 59,92$ (calculée = 59,27); $[\alpha]_D^{20} = +2,66^\circ$.

$C_{12}H_{24}O_2$ (200,31) Calc. C 71,95 H 12,08% Tr. C 72,01 H 12,14%

Le produit éprouvé par CPVL à 140° sur hyprose SP 80 à 20% sur Celite n'a montré sensiblement qu'un pic.

Spectre IR.: 1748 (FF); 1460 (F); 1385–1366 (b. crén., F); 1237 (FF); 1168 (mf); 1050 (FF); 970–956 (b. crén., m); 928 (f); 901 (f); 853 (f); 804 (f); 772 (f); 736 (f).

Le produit est identique, y compris dans son spectre IR., à l'ester obtenu par l'hydrogénation d'acétate de β -citronellyle.

Mono-acétate du diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8. Eb. = 105–106°/3,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9571$; $n_D^{20} = 1,45113$; $n_F^{20} = 1,45376$; $n_{F'}^{20} = 1,46015$; $An = 90,2$; $An/d = 94,2$; $RM_D = 60,56$ (calculée = 60,326); $[\alpha]_D^{20} = +2,0^\circ$.

$C_{12}H_{22}O_3$ (214,30) Calc. C 67,25 H 10,35% Tr. C 67,32 H 10,54%

La CPVL à 160° sur hyprose SP 80 à 20% sur celite indique un taux de pureté de 97,2%.

Spectre IR.: 1752–1730 (b. crén., F); 1466–1445 (b. crén., F); 1374 (F); 1243 (FF); 1147 (F); 1109 (FF); 974–960 (b. crén., F); 921 (m); 889 (mf); 856–846 (b. crén., f); 812 (f); 787 (f); 769 (f).

Diméthyl-2,6-octène-3-diol-2,8. 16,2 g de mono-acétate ont été saponifiés par 8,5 g d'hydroxyde de potassium dans 75 ml de méthanol et 3,5 ml d'eau par 1 h 30 min d'ébullition à reflux. Le diol a été distillé: Eb. = 108–110°/2,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9378$; $n_D^{20} = 1,46675$; $n_F^{20} = 1,46950$; $n_{F'}^{20} = 1,47615$; $An = 94,0$; $An/d = 100,0$; $RM_D = 51,17$ (calculée = 50,96); $[\alpha]_D^{20} = +2,85^\circ$. Indice de phtalisation pyridinée à t. ord. = 327,7 (théorie = 325).

$C_{10}H_{20}O_2$ (172,26) Calc. C 69,72 H 11,70% Tr. C 69,78 H 11,84%

Spectre IR.: 1650 (f); 1454 (F avec sh à 1441); 1370–1356 (b. crén., F); 1305 (m); 1226 (mF); 1152 (FF); 1101 (m); 1057 (FF); 1008 (F); 972 (FF); 918 (mF); 889 (m); 844 (m); 786 (m); 765 (mf); env. 690 (mf).

Une autre préparation avait des caractères très voisins, avec $[\alpha]_D^{20} = +3,30^\circ$.

10 g de ce glycol, 1,0 g Pt(O₂) ADAMS agités en présence de 50 ml d'acétate d'éthyle dans l'hydrogène à 20° en ont absorbé 1450 ml (20°; 729 Torr) en 15 min. Le produit a été distillé: Eb. = 115–116°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9292$; $n_D^{20} = 1,45675$; $n_D^{20} = 1,45905$; $n_F^{20} = 1,46450$; $\Delta n = 77,0$; $\Delta n/d = 82,8$; $RM_D = 51,28$ (calculée = 51,43); $[\alpha]_D^{20} = +2,48^\circ$.

C₁₀H₂₂O₂ (174,29) Calc. C 68,91 H 12,72% Tr. C 69,01 H 12,80%

Spectre IR.: 1466 (F); 1377–1366 (b. crén., FF); 1222–1199 (b. crén., mF); 1157 (F); 1060 (FF); 1014 (m); 970 (m); 940 (mF); 914 (mF); 858 (m); 826 (m); 767 (m); 736 (f).

Ce produit hydrogéné est identique à celui obtenu par l'hydrogénation du (+)-hydroxy-2-dihydrocitronellal en agitant 20 g d'aldéhyde, 2 g de nickel de RANEY et 50 ml d'alcool à 60° dans l'hydrogène, dont il a été absorbé en 65 min 2935 ml (20°; 732 Torr). Le diol avait pour $[\alpha]_D^{20} +2,50^\circ$.

(+)-[Méthyl-2-propène-1]-yl-2-méthyl-4-tétrahydropyranes à partir du diméthyl-2,6-octène-3-di-ol-2,8. 20 g du diol et 200 ml de solution aqueuse à 5% d'acide sulfurique ont été émulsionnés à la température du laboratoire au Vibromischer. L'indice n_D^{20} est descendu à 1,4580 en 60 min et est demeuré pratiquement stable durant les 2 h suivantes. Le produit a été distillé, donnant 10,7 g de fractions très voisines qui ont été réunies et analysées: Eb. = 72–73°/15 Torr; $d_4^{20} = 0,8723$; $n_D^{20} = 1,45370$; $n_D^{20} = 1,45665$; $n_F^{20} = 1,46355$; $\Delta n = 97,5$; $\Delta n/d = 112,0$; $RM_D = 48,10$ (calculée = 47,35); $[\alpha]_D^{20} = +38,10^\circ$.

La CPVL sur Reoplex 100 de GEIGY à 25% sur celite, à 100°, dans l'hydrogène effluant à l'atmosphère au débit de 60 ml/min, n'a donné que deux pics correspondant aux volumes de rétention des oxydes *cis* et *trans*. Les pourcentages des constituants étaient respectivement de 85 et 15.

Spectre IR.: 1672 (m); 1456–1439 (b. crén., F); 1372 (F); 1330 (m); 1302 (mf); 1256 (F); 1243 (m); 1202 (mf); 1179–1168 (b. crén., F); 1116 (f); 1093–1082 (b. crén., FF); 1050 (F, avec sh à 1056); 1026 (m); 1012 (m); 992–980 (b. crén., F); 919 (mf); 888 (F); 850 (mF); 833 (m); 826–821 (b. crén., m); 798 (f).

SUMMARY

Reduction of the hydroperoxides prepared by oxygenation of (+)- β -citronellyl acetate affords the acetate of (+)-2,3-epoxy-dihydrocitronellol and the acetates of the (+)-dehydrocitronellols (the (+)-2,6-dimethyl-octa-1,3-diene-8-ols predominating in the latter), as well as those of the (+)-2,6-dimethyl-oct-3-ene-2,8-diols (where the *trans*- isomer predominates).

The mixture of (+)-2,6-dimethyl-oct-3-ene-2,8-diols with cold 5% sulphuric acid yields, *via* the allylic isomers, a mixture of (+)-2-(2-methyl-prop-1-ene)-yl-4-methyl-tetrahydropyrans (in which the *cis*-isomer predominates).

Laboratoires de Recherches de

L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève