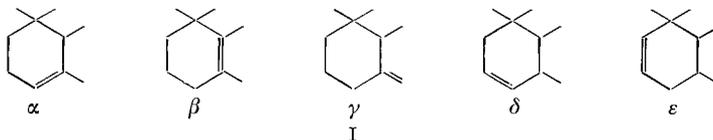


200. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCIV [1]¹⁾Sur les α - et β -méthylcyclogéraniolènes

par Yves-René Naves

(30 VII 64)

TIEMANN & SEMMLER [2] ayant appelé géraniolène l'hydrocarbure C_9H_{16} résultant de la décarboxylation de l'acide géranique, on a dû désigner comme méthylcyclogéraniolènes les hydrocarbures $C_{10}H_{18}$ (I) préparés ultérieurement et possédant le squelette des cyclogéranols. Quant aux pyronènes α , β et γ , ce sont des déhydro-méthylcyclogéraniolènes.



Les méthylcyclogéraniolènes ont été obtenus par la cyclisation de dihydromyrcènes ou par la décarboxylation d'acide α -méthylcyclogéranique. La littérature renferme à leur sujet des descriptions fort divergentes. En isolant à l'état pur les α - et β -méthylcyclogéraniolènes, nous avons rassemblé des données propres à y introduire quelque clarification.

Les dihydromyrcènes ont été préparés:

- A. – à partir du myrcène, par réduction au moyen de sodium et d'alcool [3] [4] [5] [6];
- B. – à partir du myrcène, par hydrogénation catalytique [4b] [7];
- C. – à partir du géranol (ou du nérol) et du linalol traités par le sodium-ammonium dans l'ammoniac [4b] [8];
- D. – à partir du linalol traité par la poudre de zinc [9];
- E. – à partir du dibromo-2,6-diméthyl-2,6-octane, au moyen de pyridine [20];
- F. – par déshydratation du dihydrolinalol (diméthyl-2,6-octène-2-ol-6) [7] [10] [11] [12];
- G. – par pyrolyse d'acide α -méthylgérannique [13].

Ces procédés donnent des mélanges pouvant renfermer, en proportions variées, outre les diméthyl-2,6-octadiènes-2,6 *cis* et *trans*, le diméthyl-2,6-octadiène-2,7, les diméthyl-2,6-octadiènes-2,5 *cis* et *trans*, le méthyl-2-méthène-6-octène-2 et, éventuellement, leurs isomères insaturés en 1 au lieu de l'être en 2. Seul le procédé C. – livrerait les diméthyl-2,6-octadiènes-2,6 sensiblement exempts d'autres isomères.

HOWARD & STEVENS [6] ont décrit un diméthyl-2,6-octadiène-2,6 isolé par chromatographie de vapeur à partir du mélange de cinq produits résultant de la réduction du myrcène par le sodium et l'alcool. A notre avis, le spectre infrarouge renfermant les absorptions de 1645 cm^{-1} (*m*) et 893 cm^{-1} (*F*) (et l'harmonique 1786 cm^{-1}), il s'agirait du méthyl-2-méthène-6-octène-2.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1837.

Nous avons préparé par la méthode de CHABLAY [8], à partir du linalol, le mélange des *cis*- et *trans*-diméthyl-2,6-octadiènes-2,6. Les caractères du produit, constitué d'après la chromatographie de vapeur d'un tiers d'isomère *cis* pour deux tiers d'isomère *trans*, étaient très voisins de ceux des préparations décrites antérieurement et réalisées par le même procédé:

	<i>E</i>	<i>d</i>	<i>n</i> _D
DUPONT & DESREUX [4]	62-63°/18-20 Torr	0,776/20	1,4485/21,5°
DUPONT, DULOÛ & DESREUX [7]	61-62°/15 Torr	0,775/15	1,4490/15°
<i>do</i>	62-63°/15 Torr	0,776/15	1,4487/15°
Ce travail	-	0,7730/20	1,4492/20°

Le spectre IR. du produit correspond de manière fort satisfaisante aux spectres RAMAN décrits par les auteurs précités. Il est caractérisé par les absorptions de 1672, 840 et 780 cm⁻¹ et par l'absence d'absorption notable à 1645 et 893 cm⁻¹.

Le spectre de RMN. met en évidence les deux protons oléfiniques par un multiplet centré à τ 4,90. L'influence de la stéréoisomérisation est faible, ainsi qu'on pouvait le présumer [14]. Les protons méthyléniques voisins des insaturations sont à l'origine des deux pics τ 7,96 et 8,03. Les protons des méthyles du groupe isopropylidène donnent les pics τ 8,35 et 8,42 [15]. Ces effets sont confondus avec ceux des méthyles portés par le chaînon insaturé 6,7. Le pic de τ 8,35 correspond à la structure *cis*, son dédoublement avec un *J* très faible est perceptible sur l'enregistrement. Le pic de τ 8,42 correspond à la forme *trans*, l'écart 0,07 est bien celui que l'on pouvait attendre [15] [16].

L'ozonolyse selon DOEUVRE-NAVES [17] indiquait la présence de 0,95% d'isomère ayant >C=CH_2 , soit environ 1,8% d'isomère vinylic. Ces valeurs sont incluses dans l'erreur sur le pourcentage nul.

Cyclisé au moyen d'acide sulfurique dans l'acide acétique, ce produit a donné un mélange des α - et β -méthylcyclogéranolènes dans les rapports approximatifs de 2 à 3. L'ozonolyse a indiqué la présence de 2% au plus de γ -méthylcyclogéranolène et de ce fait, cette présence ne saurait être assurée.

Les α - et β -méthylcyclogéranolènes ont été isolés par chromatographie de vapeurs:

$$\begin{array}{llll} \alpha: & d_4^{20} = 0,8284 & n_D^{20} = 1,4588 & RM_{10} = 45,57 \text{ (calc.: 45,71)} \\ \beta: & 0,8355 & 1,4652 & 45,73. \end{array}$$

Les spectres de RMN. et les spectres d'absorption IR. confirment les identités de ces préparations. Le seul proton oléfinique se manifeste dans le spectre de RMN. de l' α -méthylcyclogéranolène par un multiplet centré à τ 4,70. Au groupe méthyle porté par le chaînon insaturé correspond un pic à τ 8,36. Le spectre de l'isomère β ne renferme aucun effet de résonance dans la région des protons oléfiniques et les deux groupes méthyle portés par le chaînon insaturé se manifestent à τ 8,43. Les méthyles géminés donnent un pic de τ 9,3 chez le β -méthylcyclogéranolène et deux pics τ 9,11 et 9,17 chez l'isomère et chez ce dernier, le méthyle en C-2 donne aussi deux pics, l'un avec τ 9,03, l'autre presque masqué par le pic τ 9,17 des méthyles géminés.

Le spectre infrarouge de l' α -méthylcyclogéranolène renferme une absorption de 3030 cm⁻¹ qui correspond bien à une vibration de valence >C=CH- [18]; le spectre de l'isomère ne renferme aucune absorption sélective entre 2980 et 3100 cm⁻¹; il s'y

trouve toutefois une absorption singulière de 2833 cm^{-1} qui pourrait être liée à l'accumulation des CH_3 sur la double liaison.

L' α -méthylcyclogéranolène montre, à l'état homogène, dans la région des vibrations de valence $\text{C}=\text{C}$, une absorption de 1656 cm^{-1} avec inflexion à 1672 cm^{-1} et chez l'isomère l'absorption se trouve à 1654 cm^{-1} alors que, d'après les analogies [19], on devrait l'attendre à $1668\text{--}1672\text{ cm}^{-1}$ (α) ou $1687\text{--}1694\text{ cm}^{-1}$ (β). OPPENLANDER & DAY [12] ont noté sur le mélange des isomères des absorptions de 1672 et 1650 cm^{-1} .

Les solutions à 1% dans CCl_4 absorbent différemment. L'isomère α ne montre plus qu'une bande de 1676 cm^{-1} , et l'isomère β , qu'une absorption relativement beaucoup plus faible de 1673 cm^{-1} . Les absorptions de 1654 et 1650 cm^{-1} sont effacées. On peut rapporter ces faits à la modification d'équilibres conformationnels.

La région au-dessous de 1000 cm^{-1} présente, chez les deux isomères, de nombreuses bandes. L' α -méthylcyclogéranolène montre une absorption relativement intense, de 809 cm^{-1} , qu'il convient d'attribuer à la vibration de déformation C-H de $-\text{CH}=\text{C}$ mais l'isomère β possède une absorption notable de 804 cm^{-1} qui a évidemment une autre origine. Les deux hydrocarbures montrent des absorptions de 880 et 889 cm^{-1} (α) et de 880 cm^{-1} (β) qui sont dues au squelette et non pas à la présence, qui semble devoir être exclue, de l'isomère γ .

Les vibrations de déformation δ (C-H) dues aux groupes méthyle donnent deux absorptions très intenses de 1360 et 1377 cm^{-1} et une absorption plus faible de 1387 cm^{-1} chez le β -méthylcyclogéranolène et quatre absorptions, de 1364 , 1372 , 1379 et 1386 cm^{-1} , chez l'isomère α .

Les relations entre les structures et les caractères spectraux sont beaucoup plus évidentes et sans ambiguïté dans les spectres RMN. que dans les spectres IR.

Nous avons préparé les méthylcyclogéranolènes à partir du dihydrolinalol (diméthyl-2,6-octène-2-ol-6) selon ESCOURROU [11]. Le produit de la déshydratation par l'acide oxalique est, d'après la chromatographie de vapeur, le mélange d'au moins neuf produits parmi lesquels les α - et β -méthylcyclogéranolènes. Le traitement par l'acide sulfurique achève la transformation des diméthyl-octadiènes en hydrocarbures cycliques et le produit final, séparé des produits de condensation par une distillation sommaire, renferme 93% de méthylcyclogéranolènes dont un tiers d' α et deux tiers de β . La microozonolyse ne donne qu'une proportion négligeable d'aldéhyde formique.

La chromatographie de vapeur a permis d'isoler les deux constituants principaux et les préparations réalisées possèdent des caractères pratiquement identiques à ceux rapportés ci-dessus. Nos résultats confirment donc la validité des conclusions du travail d'OPPENLANDER & DAY [12] et, en particulier, les critiques que ces auteurs ont élevées à l'encontre des publications faites par ESCOURROU [11] et par DUPONT, DULOU & DESREUX [7].

Partie expérimentale. – Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. HOHL, et les chromatographies, par Mlle Y. SCHMIDELY. Il a été fait usage pour la chromatographie préparative de l'appareil Autoprep, modèle 700, de la WILKENS CORP. Les spectres de RMN. et IR. ont été enregistrés dans les laboratoires de F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE. S.A., à Bâle, sur spectromètre VARIAN A-60 et sur spectromètre BECKMAN IR.-9. Les déplacements chimiques, observés avec des solutions dans CCl_4 , sont donnés dans l'échelle de TIERS.

Diméthyl-2,6-octadiènes-2,6. On a introduit en 35 min dans le produit de réaction de 30 g de sodium avec 200 ml d'ammoniac, entre -60 et -70° , la solution de 50 g de linalol dans 120 g

d'alcool absolu. L'ammoniac a ensuite été distillé et le résidu de la distillation a été soumis à une rectification dans un courant de vapeur d'eau. Les 36 g de produit, fractionnés à travers une colonne de WIDMER de 180 mm de hauteur active, ont donné 23,5 g d'un mélange des diméthyl-2,6-octadiènes-2,6 *cis* et *trans*. Eb./24 Torr = 63–64°; $d_4^{20} = 0,7730$; $n_D^{20} = 1,4492$; $RM_D = 47,95$ (calculée: 47,444).

$C_{10}H_{18}$ (138,24) Calc. C 86,88 H 13,12% Tr. C 86,77 H 13,36%

Microozonolyse (DOEUVRE-NAVES): 0,78 et 1,12% (moyenne: 0,95%), exprimés en méthyl-2-méthène-6-octène-2.

Spectre IR.: 1672 (*m*), 1444 (*FF*), 1374 (*F*), 1340 (*f*), 1207 (*f*), 1146 (*f*), 1106 (*mF*), 1048 (*m*), 984 (*mf*), 962 (*sh*), 910 (*f*), 882 (*ff*), 840 (*sh*), 820 (*F*), 780 (*m*), 742 (*mf*).

La chromatographie de vapeur réalisée à 80° sur Reoplex 100 de GÉRGY (30 pour 70 de célite MAY & BAKER), dans l'hélium effluent à l'atmosphère au débit de 60 ml/min a donné deux pics (19,8 et 22,2 min) avec un rapport d'aires comme 34 et 66.

Méthylcyclogéranoliènes. 20 g du mélange de *cis*- et *trans*-diméthyl-2,6-octadiènes-2,6 ont été introduits en 10 min, à 40–65°, dans le réactif vivement agité constitué par l'addition de 1,8 g d'acide sulfurique à 66° Bé à 40 g d'acide acétique. Après deux heures d'agitation supplémentaire, le produit a été coulé dans 120 ml d'eau, extrait au pentane et lavé à neutralité. Les 18,7 g obtenus ont été analysés par chromatographie de vapeur, dans les mêmes conditions que le mélange des diméthyl-octadiènes. On a observé trois pics avec les rapports d'aires comme 2,8:39,2:57,0.

Microozonolyse (DOEUVRE-NAVES): 1,28 et 1,84% exprimés en γ -méthylcyclogéranoliène.

La chromatographie de vapeur préparative a été effectuée à travers une colonne de 2 m de longueur et de 9 mm de diamètre sur une charge de Reoplex 100 de GÉRGY, à 80° (injection à 100°, détection à 130°), dans un courant d'hélium effluent au débit de 200 ml/min; par charges répétées de 50 μ l. Il a été obtenu 2 g d' α -méthylcyclogéranoliène et 4,68 g de son isomère β , dont voici les caractères (β entre parenthèses): $d_4^{20} = 0,8284$ (0,8355); $n_D^{20} = 1,4588$ (1,4652); $RM_D = 45,57$ (45,73); RM_D calculée: 45,71.

$C_{10}H_{18}$ (138,24) Calc. C 86,88 H 13,12% Tr. C 86,72 (86,91) H 13,35 (13,32)%

Les chromatographies de vapeur n'ont donné, dans chaque cas, qu'un seul pic.

Les spectres IR. ont été mesurés sur les produits purs sous une épaisseur de 25 μ , entre 2,5 et 25 μ , puis sur des solutions à 1% dans le tétrachlorure de carbone (valeurs en *italique*) entre 3 et 4 μ .

α : 3030 (*f*), 2970 (*FF*), 2935–2920 (b. crén. *F*), 2870 (*mF*), 2860 (*mF*), 2730 (*f*), 1698 (*f*), 1672 (*sh*), 1656 (*m*), 1468–1454 (b. crén. *FF*), 1386–1379–1372–1364 (b. crén. *F*), 1352 (*m*), 1314 (*mf*), 1295 (*mf*), 1228 (*f*), 1216–1210 (b. crén. *mf*), 1183 (*f*), 1146 (*mf*), 1134 (*f*), 1088–1076 (b. crén. *mF*), 1052–1043 (b. crén. *m*), 1022 (*m*), 997 (*mF*), 984 (*m*), 958 (*f*), 938 (*mf*), 902 (*f*), 889 (*f*), 880 (*sh*), 858 (*f*), 841 (*m*), 809 (*F*), 780 (*f*), 722 (*mf*), 710 (*f*), 656 (*f*), 584 (*mf*).

β : 2968 (*FF*), 2930–2925 (sommet aplati, *FF*), 2910 (*sh*), 2868 (*F*), 2833 (*m*), 1698 (*ff*), 1672 (*sh*), 1654 (*ff*), 1614 (*ff*), 1466–1456 (b. crén., *FF*), 1387 (*sh*), 1377–1360 (b. crén., *F*), 1313 (*m*), 1298 (*f*), 1270 (*ff*), 1207 (*m*), 1178 (*f*), 1132–1128 (b. crén., *m*), 1086 (*mF*), 1043 (*m*), 994 (*m*), 958 (*f*), 940 (*ff*), 902 (*f*), 880 (*ff*), 828 (*f*), 804 (*f*), 692 (*ff*), 600 (*ff*).

Méthylcyclogéranoliènes à partir de dihydrolinalol. 167 g de dihydrolinalol et 100 g d'acide oxalique anhydre ont été chauffés à 140–145° dans un appareil distillatoire, avec cobodation du distillat huileux, jusqu'à cessation de la venue d'eau. Le produit demeuré dans le ballon a été lavé à l'eau puis rectifié par distillation à la vapeur d'eau. Le distillat (132 g) a été analysé par chromatographie à 80° sur Reoplex 100 de GÉRGY (voir ci-dessus). Il renfermait 9 produits dont, d'après les volumes de rétention, 23% d' α -méthylcyclogéranoliène et 41% de β -méthylcyclogéranoliène.

120 g de dihydrolinalol ont été traités par l'acide sulfurique dans l'acide acétique comme décrit plus haut. Il a été obtenu 103 g de produits neutres qui, d'après la chromatographie de vapeur, renfermaient 93% de méthylcyclogéranoliènes dont 30,4% d' α et 62,6% de β .

Microozonolyse selon DOEUVRE-NAVES: 1,44% exprimés comme γ -méthylcyclogéranoliène.

La rectification de 36 g dans l'appareil à bande tournante de HAAGE a donné 15 g de β -méthylcyclogéranoliène sensiblement pur, à côté de mélanges enrichis en isomère α . La séparation satisfaisante des deux constituants a été réalisée, dans les conditions précitées, par chromatographie de vapeur préparative. Les préparations ont été comparées (d_4^{20} , n_D^{20} , spectres IR.) à celles décrites plus haut: elles leur sont pratiquement identiques.

SUMMARY

The α -methyl- and β -methylcyclogeraniolenes, isolated by vapor-phase preparative chromatography from the cyclisation products of dihydromyrcenes are described. Evidence, by NMR. and IR. spectroscopy, is presented for their structures. The γ -methylcyclogeraniolene is present in the cyclisation products to a very small extent if present at all.

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN, SOCIÉTÉ ANONYME,
Vernier-Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXCIVème comm., *Helv.* **47**, 1617 (1964).
- [2] F. TIEMANN & F. W. SEMMLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2724 (1893).
- [3] F. W. SEMMLER *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 3126 (1901). – *Bull. SCHIMMEL oct. 1911*, 129.
- [4] G. DUPONT & V. DESREUX, a) *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **203**, 624 (1936); b) *Bull. Soc. chim. France* [5] **4**, 430 (1937).
- [5] L. A. GOLDBLATT & S. PALKIN, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 3522 (1941); E. N. FARMER & D. A. SUTTON, *J. chem. Soc.* **1942**, 145; R. F. NAYLOR, *ibid.* **1947**, 1537.
- [6] G. A. HOWARD & R. STEVENS, *J. chem. Soc.* **1960**, 163.
- [7] G. DUPONT, R. DULOU & R. DESREUX, *Bull. Soc. chim. France* [5] **6**, 83 (1939).
- [8] E. CHABLAY, *Ann. Chim.* [9] **8**, 193 (1917).
- [9] F. W. SEMMLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2521 (1894).
- [10] K. AUWERS & W. MOOSBRUGGER, *Liebigs Ann. Chem.* **387**, 189 (1912).
- [11] R. ESCOURROU, *Bull. Soc. chim. France* [4] **39**, 1460 (1926); [4] **43**, 1277 (1928).
- [12] G. C. OPPENLANDER & D. R. DAY, *J. org. Chemistry* **21**, 961 (1956).
- [13] M. TIFFENEAU, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **146**, 1153 (1908).
- [14] L. M. JACKMAN, *Applications of NMR. Spectroscopy in Organic Chemistry*, p. 119, Pergamon Press, London 1959.
- [15] R. B. BATES & D. M. GALE, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5750 (1960).
- [16] R. B. BATES, R. H. CARNIGHAN, R. O. RAKUTIS & S. H. SCHAUBLE, *Chemistry & Ind.* **1962**, 1020.
- [17] Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 298.
- [18] L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed., p. 63, Methuen & Co. Ltd., London 1958.
- [19] Y.-R. NAVES & J. LECOMTE, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **233**, 389 (1951); J. LECOMTE & Y.-R. NAVES, *J. Chim. physique* **1956**, 462.

201. Zum Mechanismus der Metallionen-katalysierten Hydrolyse von Adenosintriphosphat (ATP) II [1]¹⁾. Reaktionsverlauf in H₂¹⁸O

von H. Moll, P. W. Schneider und H. Brintzinger

(1. VIII. 64)

1. Bei der Identifizierung der Reaktionsmechanismen der Metallionen-katalysierten Phosphat-Abspaltung aus Adenosintriphosphat (ATP) [1] ist die Frage, ob die mittlere oder die terminale Phosphatgruppe durch H₂O nucleophil substituiert wird (Ia bzw. b), von entscheidender Bedeutung (vgl. auch [2]). Um diese Frage abzu-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1839.