

114. Odeur et constitution XXIII [1]
Le méthyl-2-isopropényl-5-anisole, constituant de
l'huile essentielle de « Hinoki » de Formose

par **Alan F. Thomas**

(8 V 65)

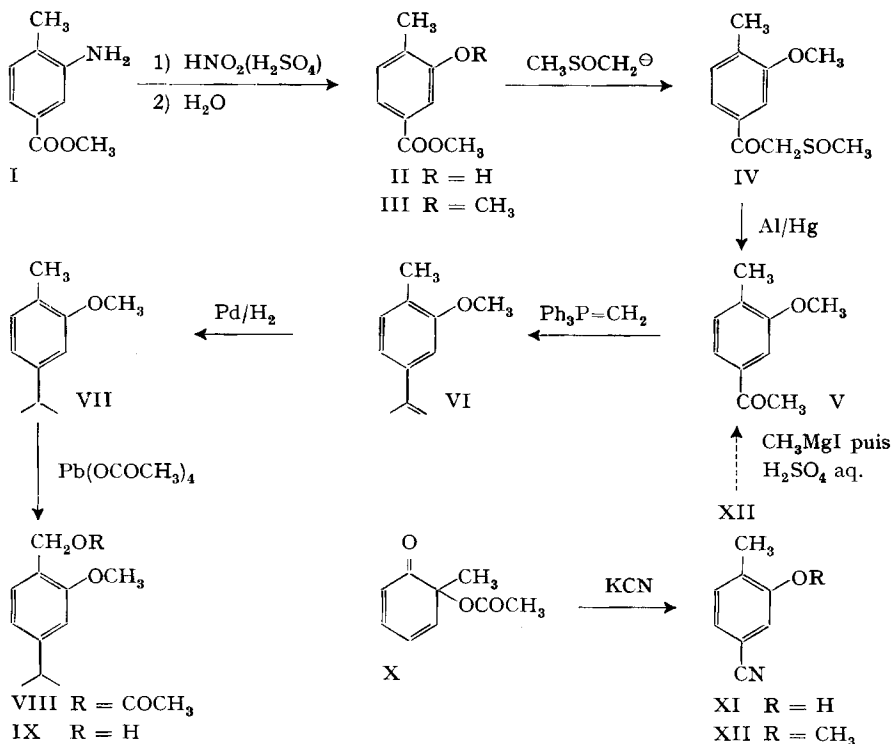
Au cours de travaux effectués sur la fraction légère de l'huile essentielle de feuilles de *Chamaecyparis obtusa* (SIEB. et ZUCC.) *forma formosana* (HAYATA) [2], nous avons isolé un produit alors inconnu possédant une forte odeur du genre thymol. La réduction catalytique a livré l'éther méthylique du carvacrol¹⁾ (VII), et ce fait, ajouté à l'étude des spectres RMN. et IR. (voir partie expérimentale), nous a amené à lui attribuer la structure du méthyl-2-isopropényl-5-anisole (VI). Nous avons pu confirmer cette conclusion par la synthèse décrite ici.

La synthèse de corps présentant ce genre de substitution est compliquée du fait que la substitution dans le noyau aromatique d'un anisole se fait en positions ortho ou para. Nous avons alors considéré la possibilité d'une oxydation de l'éther méthylique du carvacrol. Cette réaction ne semble pas avoir fait l'objet de recherches approfondies, mais des auteurs chinois ont décrit l'action du dioxyde de manganèse sur cet éther, qui donne un *o*-méthoxyaldéhyde, laissant ainsi le groupe isopropylique intact [3]. Utilisant le tétracétate de plomb, nous avons également constaté une attaque sur l'hydrogène du méthyle en ortho de la fonction éther, et avons isolé l'acétate de méthoxy-2-isopropyl-4-benzyle (VIII); l'alcool IX correspondant est apparemment inconnu. La position du groupe acétyle dans VIII a été révélée par le spectre de RMN. (voir partie expérimentale) qui montre la présence du groupe isopropyle inchangé. Nous avons essayé d'aromatiser le cycle de la carvone, tout en conservant la chaîne isopropényle. La carvone réagit avec le tribromure de phényltriméthylammonium [4] (spécifique pour la bromation des cétones possédant des doubles liaisons), mais le traitement à la pyridine du bromure ainsi obtenu a conduit à un mélange composé, selon le spectre de masse, de carvacrol et d'un bromocarvacrol.

Nous avons finalement réalisé la synthèse par une réaction selon WITTIG [5] sur la méthoxy-3-méthyl-4-acétophénone (V). Cette substance a été préparée à partir du méthoxy-3-méthyl-4-benzoate de méthyle (III), transformé par réaction avec le méthylsulfinylméthyl-sodium [6] en sulfoxyde IV, ce dernier étant réduit par l'amalgame d'aluminium [7] pour donner l'acétophénone recherchée V.

Nous avons aussi essayé d'opérer une réaction de GRIGNARD sur le nitrile XII, ce dernier étant obtenu par méthylation d'un phénol XI décrit par WESSELY *et al.* [8], phénol obtenu à partir du produit de réaction de l'*o*-crésol avec le tétracétate de plomb [9]. Les rendements en phénol XI étaient mauvais, et la réaction de GRIGNARD a livré un mélange qui, d'après le spectre de masse, consistait largement en XII inchangé, avec seulement des traces de V.

¹⁾ Le carvacrol est également un constituant de l'huile du bois, d'après LIN & WANG [2a].



Partie expérimentale

«Purification par chromatographie en phase gazeuse» veut dire au moyen de l'appareil d'E. PALLUY, construit par : AQMEL, Electronique et Mécanique d'Aquitaine, S.A., 2, Chemin de Billère, Pau, Basses-Pyrénées, France (licence FIRMENICH), sur une colonne de carbowax (15% sur chromosorb W), long. 1,40 m, diam. 9 mm, à 200°. Les spectres ont été mesurés avec les appareils suivants de masse: «ATLAS», type CH 4; IR.: PERKIN-ELMER, type 521; de RMN.: VARIAN, type A 60. Nous remercions nos collègues, MM. PALLUY & WILLHALM, de ces déterminations. – Les F. sont corrigés.

Acétate de méthoxy-2-isopropyl-4-benzyle (VIII). On ajoute 98 g de tétracétate de plomb (produit contenant env. 12% d'acide acétique) à une solution de 33 g d'éther méthylique du carvacrol dans 200 ml d'acide acétique à 90°, tout en maintenant la température entre 90° et 110°. Au bout de 40 min à 100°, la réaction sur le papier à l'iodure-amidon est négative. On verse sur la glace et on extrait le produit à l'éther. Après distillation du résidu, on obtient 31 g d'acétate, Eb. 81–98°/0,05 Torr. On redistille pour l'analyse: Eb. 76°/0,001 Torr; $n_D^{20} = 1,5065$; $d_4^{20} = 1,0428$.

RMN.: $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 1,23 ppm, doublet, $J = 7$ cps; $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, multiplet env. 2,8 ppm; $-\text{OCO}-\text{CH}_3$ 1,97 ppm; $-\text{OCH}_3$ 3,79 ppm; $-\text{CH}_2(\text{OAc})$ 4,98 ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Calc. C 70,24 H 8,16% Tr. C 70,28 H 8,09%

Alcool méthoxy-2-isopropyl-4-benzyle (IX). On saponifie 2 g du produit précédent avec 50 ml d'hydroxyde de sodium méthanolique (10%) pendant deux heures à reflux. Après les extractions habituelles, on obtient l'alcool qui distille à 91,5°/0,15 Torr; F. 29–30°; $n_D^{20} = 1,5267$; $d_4^{20} = 1,0434$.

RMN.: $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 1,23 ppm, doublet, $J = 7$ cps; OCH_3 3,80 ppm; $-\text{CH}_2(\text{OH})$ 4,53 ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Calc. C 73,30 H 8,95% Tr. C 73,38 H 8,92%

Réaction entre la carvone et le tribromure de phényltriméthylammonium. A 15 g de carvone dissous dans 150 ml de tétrahydrofuranne, on ajoute 37,6 g de $C_6H_5N(CH_3)_3Br_3$ [10], tout en maintenant la température inférieure à 20°. La solution se décolore rapidement et un précipité se forme. On filtre et on concentre. L'addition de 100 ml de pyridine à froid provoque une réaction et la température monte jusqu'à 50° environ. Sans chauffer, on laisse la réaction se poursuivre une heure, puis on extrait les produits à l'éther et on sépare les phénols au moyen de l'hydroxyde de sodium à 10%. On obtient 10 g, dont la majeure partie distille à 110°/0,01 Torr. Le spectre de masse démontre la présence du *carvacrol* [11], avec des fragments supplémentaires à *m/e* 228/230 ($C_{10}H_{13}BrO^+$) et 213/215 ($C_9H_{10}BrO^+$).

Hydroxy-3-méthyl-4-benzoate de méthyle (II). On réduit avec de l'hydrogène en présence de palladium sur charbon actif 105 g de nitro-3-méthyl-4-benzoate de méthyle [12] dans 700 ml d'alcool. Après l'absorption de l'hydrogène (calc. 34,4 l; tr. 34,2 l), on filtre et on concentre. On dissout l'*amino-3-méthyl-4-benzoate de méthyle (I)* ainsi obtenu, sans purification ultérieure, dans 1100 ml d'eau et 159 ml d'acide sulfurique concentré à 4°, et on diazote avec 75 g de nitrite de sodium dans 110 ml d'eau à 0–6°. On laisse ensuite monter la température et on termine la décomposition à 50° pendant une heure. On filtre le précipité formé, on le dissout dans le benzène et, après des lavages au mélange hydrogénocarbonate et eau, on concentre la solution, ce qui fournit 51 g de II. Pour l'analyse, on cristallise dans l'hexane. F. 119–120,5°. Spectre de masse: pic moléculaire 166 (46%), *m/e* 135 (100%), 107 (23%), 77 (17%), 79 (8,5%), 39 (7%), 51 (6,3%), 53 et 72 (5,2%). $C_9H_{10}O_3$ Calc. C 65,05 H 6,07% Tr. C 65,22 H 5,91%

L'éther méthylique III, déjà connu [13], fut obtenu par traitement d'une solution méthanolique du phénol avec le diazométhane dans l'éther. F. 51°. La présence de méthanol est essentielle; en son absence le produit de départ fut récupéré même après plusieurs jours de contact. Spectre de masse: pic moléculaire 180, *m/e* 149 (100%), 91 (28%), 121 (23%), 77 (13%), 78 (10%), 106 et 51 (7,2%), 52 (5,7%), 39 et 165 (5%).

o-Méthylsulfinyl-méthyl-4-méthoxy-3-acétophénone (IV). A une solution de méthylsulfinyl-méthyl-sodium préparée à partir de 0,73 g d'hydrure de sodium et 12 ml de sulfoxyde de méthyle, on ajoute, à 0°, 4,3 g de méthoxy-3-méthyl-4-benzoate de méthyle (III) dissous dans 12 ml de tétrahydrofuranne sec. On laisse revenir à la température ambiante (30 min), ajoute de l'eau glacée, acidifie avec de l'acide sulfurique à 10% et extrait au chloroforme 4,2 g de sulfoxyde qu'on recristallise dans un mélange de benzène-hexane. F. 111–112°. Spectre de masse: pic moléculaire 226 (en dessous de 1%), *m/e* 149 (100%), 78 (29%), 47 (26%), 91 (23%), 48 (21%), 121 (16%), 45 (15%), 77 (13%), 43 (10%), 164 (9,3%), 194 (8,8%), 41 (8,6%), 57, 51 et 39 (8%), 52 (7,7%), 210 (6,4%); autres fragments à plus de 5% à *m/e* 193, 106, 56, 50.

$C_{11}H_{14}O_3S$ Calc. C 58,40 H 6,24 S 14,16% Tr. C 58,60 H 6,22 S 13,94%

Méthoxy-3-méthyl-4-acétophénone (V). On réduit 5,2 g du sulfoxyde précédent, dissous dans 40 ml de tétrahydrofuranne: eau (9:1), en les traitant pendant 1 h par de l'amalgame d'aluminium [7], puis on extrait le produit à l'éther. On obtient 1,01 g, Eb. 44–49°/0,01 Torr, qui cristallise après refroidissement. Pour l'analyse on purifie le produit par chromatographie en phase gazeuse. F. 28–29°. Spectre de masse: pic moléculaire 164 (46%), *m/e* 149 (100%), 91 (32%), 121 (22%), 77 (12%), 43 (11%), 78 (7%), 106 (6,2%), 51 (5,5%).

$C_{10}H_{12}O_2$ Calc. C 73,14 H 7,37% Tr. C 72,81 H 7,51%

La *semicarbazone de V* est préparée et recristallisée dans de l'alcool aqueux. F. 203–204°.

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ Calc. N 18,99% Tr. N 19,14%

Méthyl-2-isopropényl-5-anisole (VI). On ajoute 2,9 g d'iodométhylate de triphénylphosphine à une solution de méthylsulfinylméthyl-sodium (préparée à partir de 0,18 g d'hydrure de sodium et 3,7 ml de sulfoxyde de méthyle) puis, après 10 min, 0,72 g de l'acétophénone V. Après 30 min à 60°, on verse sur de la glace et on isole le produit dans le pentane. On purifie par chromatographie dans le pentane sur silicagel, et par chromatographie en phase gazeuse. Eb. 55–65° (temp. du bain)/0,4 Torr. $n_D^{20} = 1,5368$; $d_4^{20} = 0,9820$. – Spectre IR (liq.): semblable à celui de l'éther méthylique du *carvacrol*²⁾, mais avec des bandes supplémentaires, notamment à 3085, 1707, 1672, 1625 et

²⁾ Nous sommes reconnaissant à Monsieur E. SUNDT de nous avoir fourni un échantillon authentique de cet éther.

883 (épaule 878) cm^{-1} . – Spectre de masse: pic moléculaire 162 (100%); m/e 147 (32%), 91 (20%), 122 et 131 (13%), 115 (12%), 77 (10%), 117 (8,7%), 39, 41 et 121 (5,8%), 51, 119, 132 et 161 (5%).

RMN.: $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ 2,10 et 2,14 ppm (6 H); $\text{CH}_3\text{O-}$ 3,78 ppm (3 H); =C 4,95 et 5,22 ppm (2 H); protons aromatiques (3 H) 6,7–7,0 ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ Calc. C 81,44 H 8,70% Tr. C 81,08 H 8,98%

Isolement de VI de l'huile essentielle de «Hinoki». La fraction d'Eb. 86°/10 Torr de l'huile des feuilles de *Chamaecyparis obtusa* de Formose [2] est chromatographiée dans le pentane sur silicagel (100 g pour 1 g de distillat). Les hydrocarbures sesquiterpéniques sont élués dans les premières fractions et suivis du méthyl-2-isopropényl-5-anisole. On en obtient 123 mg à partir de 5 g de la fraction, ce qui correspond à 0,11% de l'huile distillant en dessous de 103°/10 Torr. On purifie le produit par chromatographie en phase gazeuse. Les spectres IR. et de masse sont identiques à ceux du produit synthétique décrit ci-dessus. Une réduction catalytique (Pd sur charbon actif) livre l'éther méthylique du carvacrol (identifié par spectres IR. et de masse).

L'hydroxy-3-méthyl-4-benzonitrile (XI) est préparé d'après WESSELY *et al.* [7] [8]. Spectre de masse: pic moléculaire 133 (100%); m/e 132 (41%), 57 (36%), 43 (28%), 115 (26%), 41 (24%), 104 et 77 (19%), 56 (17%), 51 et 78 (15%), 39, 42 et 105 (13%); autres fragments au-dessus de 5% à 50, 52, 76, 86 et 106.

Méthoxy-3-méthyl-4-benzonitrile (XII). Préparé par méthylation du phénol XI avec le sulfate de méthyle et l'hydroxyde de sodium. Eb. 56°/0,01 Torr, F. 51–52°. Spectre de masse: pic moléculaire 147 (100%); m/e 132 (71%), 77 (30%), 116 (21%), 51 et 104 (13%), 146 (12%), 89 et 117 (10%), 39 et 76 (7,7%), 59, 63 et 115 (6,5%), 90 (5,7%).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ Calc. N 9,52% Tr. N 9,46%

Par traitement de ce composé avec un excès d'iodure de méthylmagnésium dans de l'éther à reflux pendant 2 h, suivi d'une décomposition à l'acide sulfurique aqueux, on a obtenu un produit dont le spectre de masse présente, en plus des fragments du nitrile de départ, des fragments à m/e 164, 149 et 91, caractéristiques de la cétone V. En phase gazeuse les deux composés V et XII ont presque le même temps de rétention sur une colonne de carbowax.

Nous tenons à remercier M. MAX STOLL de ses suggestions et encouragements, et la maison FIRMENICH, de l'autorisation de publier ce travail.

SUMMARY

A new substance, isolated from "Hinoki" oil, has been identified by synthesis as 2-methyl-5-isopropenyl-anisole. Lead tetraacetate oxidation of carvacryl methyl ether leads to attack on the methyl group *ortho* to the ether function rather than on the isopropyl group.

Laboratoires de recherches de
FIRMENICH & CIE
1211 Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXII^{me} communication: A. F. THOMAS & M. STOLL, *Helv.* 47, 413 (1964).
- [2] A. F. THOMAS, *Perfum. essent. Oil Record* 56, 301 (1965).
- [2a] Y.-T. LIN & K.-T. WANG, *J. Chinese chem. Soc. (Formosa)* 7, 174 (1960).
- [3] Voir p. ex. Y.-T. LIN, K.-T. WANG & L.-H. CHANG, *J. Chinese chem. Soc. (Formosa)* 10, 139 (1963), qui décrivent l'oxydation de VII par le MnO_2 . Ces auteurs ont trouvé l'aldéhyde obtenu après déméthylation de ce produit, dans l'huile essentielle du bois de «Hinoki» de Formose.
- [4] A. MARQUET & J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 90.
- [5] Voir p. ex. S. TRIPPETT, *Advances org. Chemistry* Vol. 1, p. 83, Interscience, New York 1960; U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* 71, 260 (1959).
- [6] E. J. COREY & M. CHAYKOVSKY, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 866 (1962); H.-D. BECKER, G. J. MIKOL & G. A. RUSSEL, *ibid.* 85, 3410 (1963); H.-D. BECKER & G. A. RUSSEL, *J. org. Chemistry* 28, 1896 (1963).

- [7] E. J. COREY & M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. 86, 1639 (1964); 87, 1245 (1965).
 [8] A. SIEGEL, P. STOCKHAMMER & F. WESSELY, Mh. Chem. 88, 228 (1957).
 [9] F. WESSELY & F. SINWEL, Mh. Chem. 87, 1055 (1950).
 [10] Préparé d'après D. VORLÄNDER & E. SIEBERT, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 283 (1919).
 [11] E. VON SYDOW, Acta chem. scand. 17, 2504 (1963).
 [12] W. O. KERMAK, J. chem. Soc. 725, 2285 (1924).
 [13] Voir notes données dans J. L. SIMONSEN & M. G. RAU, J. chem. Soc. 179, 1342 (1921).

115. Untersuchung reversibler Photoprozesse durch Blitzlichtphotolyse I. Eine Blitzlichtapparatur mit Zündfunkenstrecke¹⁾

von U. Wild und Hs. H. Günthard

(12. V. 65)

1. Einleitung. – Seit der ersten Arbeit von NORRISH & PORTER [1] sind eine Anzahl von Anlagen für Blitzlichtphotolyse beschrieben worden²⁾. Unter diesen sind als besonders eingehende Beschreibungen zu erwähnen: die Arbeiten von CLAESSON & LINDQVIST [3] (lineare Anordnung der Blitzlichtröhre, hohe Entladungsenergie bzw. koaxiale Anordnung), von LEHMANN [4] (koaxiale Anordnung von Leitung und Entladung), von LINDQVIST [5] (Brückenanordnung von vier Entladungsröhren), von BREITSCHWERDT & WELLER [6] (Zweistrahlarapparat mit HÜFNER-Kondensator) und von KLEY, STUHL & WELGE [7] (mehrere synchronisierte Funkenstrecken). In unserer Arbeit beschreiben wir eine Anlage mit quasikoaxialer Anordnung von Leitung und Entladungsröhre, welche bei mittleren Energien kurze Pulsdauer und gute Reproduzierbarkeit erreicht. Dank der «getriggerten» Zündfunkenstrecke kann die Entladungsenergie in weiten Grenzen mit geringem «jitter» der Zündung variiert werden (50–1500 Joule).

Durch einfache Umstellung der optischen Elemente kann die Apparatur für Blitzlichtspektroskopie (Aufnahme des ganzen Absorptionsspektrums zu einer bestimmten Zeit) in eine Apparatur für kinetische Spektrophotometrie (Messung der monochromatischen Lichtabsorption als Funktion der Zeit, sowie Lumineszenzmessungen) umgewandelt werden.

2. Beschreibung der Konstruktion. – 21. Photoblitz. Fig. 1 gibt eine Übersicht über den Aufbau der Blitzlichtapparatur. Die Photoblitzquelle besteht aus einem Quarzrohr ($l = 320$ mm, $d = 16$ mm) (1a), welches in der Achse einer Koaxialleitung mit vier Aussenleitern (1b) in quadratischer Anordnung über dem Stosskondensator³⁾ (1c) aufgebaut ist. Zwischen Kondensatoranschluss und unterem Ende der Entladungsröhre ist die «triggerbare» Zündfunkenstrecke (1d) in einem gasdichten Aralditgehäuse eingebaut (für Details siehe Fig. 4). Die Photoblitzröhre befindet sich in der einen Brennnlinie eines Reflektors (hochglanzeloxiertes Aluminiumblech, Abmessungen der grossen bzw. kleinen Achse 320 bzw. 225 mm) (1e) mit elliptischem Grundriss, während in der andern Brennnlinie Zellen (1f) verschiedener Form aufgestellt werden können.

¹⁾ Messungen über Triplet-Triplet Annihilation von Anthracen werden von uns nächstens in dieser Zeitschrift publiziert.

²⁾ Für eine neuere zusammenfassende Darstellung siehe G. PORTER in [2].

³⁾ Stosskondensator für $2 \mu\text{F}$, 50 kV. Spezialanfertigung der Firma HAEFELY & Co., Basel. Die Eigenfrequenz beträgt nach Angabe des Herstellers 560 kHz.