

71. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCVII [1]

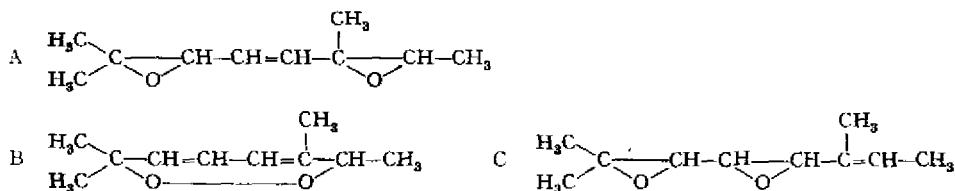
Sur la structure du «diépoxyde d'allo-ocimène»,
les élgénols et les élgénones

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio

(10 XI 65)

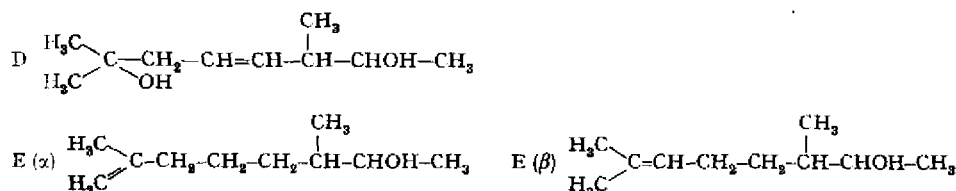
Nous avons attribué en 1956 [2], au produit qui résulte de la dégradation thermique du gel peroxydique engendré par l'absorption d'oxygène par l'allo-ocimène, la structure diépoxy-2,3-6,7-diméthyl-2,6-octène-4 (A).

En 1960, STUMPF & WILSON [3] l'ont considéré comme un peroxy-2,7-diméthyl-2,6-octadiène-3,5 (B) tandis que dans une publication datée de 1963 [4], mais dont nous n'avons eu connaissance que récemment [5], DRANISHNIKOV le tient pour le diépoxy-2,3-4,5-diméthyl-2,6-octène-6 (C).



Les principaux arguments que nous avons apportés en 1956 en faveur de la structure A sont les suivants: le spectre IR. du produit renferme la très forte absorption (970 cm^{-1}) caractéristique du chaînon éthylénique $-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*; on la retrouve chez les diols secondaires et tertiaires (D) *érythro* et *thréo*, provenant de la réduction. Les diols ont été hydrogénés et ensuite déshydratés sélectivement en un mélange d'alcools secondaires, les α - et β -élgénols (E), et l'oxydation des dihydroélgénols a conduit à la diméthyl-2,6-octanone-7, identifiée avec le produit de synthèses classiques. En outre, l'ozonolyse des acétates d'élgényle a livré les mélanges d'isomères *érythro*- et *thréo*- de céto-esters $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$ et d'aldéhydo-esters $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ dont la production s'explique naturellement à partir des structures E.

Quoique ces arguments suffisent, à notre avis, à établir le bien-fondé de nos conclusions relatives à la structure du «diépoxyde d'allo-ocimène», nous avons entrepris d'approfondir notre étude en considérant plus attentivement les mélanges d'isomères obtenus et la nature de leurs dérivés, et en examinant les spectres de RMN.



L'allo-ocimène résultant de la pyrolyse de l' α -pinène est constitué, on le sait, de deux isomères: allo-ocimènes A et B de GOLDBLATT et coll. [6]; néo-allo-ocimène et allo-ocimène de ALDER et coll. [7], soit, respectivement, les *trans*-4,5-*cis*-6,7- et *trans*-4,5-*trans*-6,7-allo-ocimènes. On pouvait penser dès lors que, comme le produit de départ, le «diépoxyde d'allo-ocimène» serait le mélange d'isomères époxy-6,7 respectivement *cis* et *trans*. Tel est bien le cas.

En fractionnant le mélange d'époxydes par distillation dans l'appareil à bande tournante de HAAGE, nous avons obtenu des fractions qui renfermaient, d'après des chromatographies de vapeurs, 96% d'un des isomères et d'autres fractions contenant jusqu'à 70% de l'autre isomère. L'enrichissement en cet isomère a été poursuivi par chromatographie de vapeurs préparative. Mais ce procédé ne nous a pas livré de fractions à plus de 94%, le produit majeur étant, dans chacun des cas, cette fois-ci, accompagné d'un alcool. On peut, avec vraisemblance, admettre que l'isomérisation des époxydes est analogue à celle de l'époxy-7,8- α -humulène en β -humuléol récemment étudiée par NIGAM & LEVI [8]. L'absence d'absorption sélective notable entre 220 et 300 nm dans les deux préparations démontre que l'isomérisation a affecté l'anneau époxyde en 2,3. On a constaté par ailleurs que les époxydes isomères engendrent des alcools différenciés par leurs temps de rétention en chromatographie de vapeurs, chez lesquels subsiste donc l'isomérisation en 6,7.

Cette absence d'absorption sélective notable entre 220 et 300 nm exclut la structure diénique (B) adoptée par STUMPF & WILSON [3]. Les absorptions qu'ils ont invoquées à 236 et 285 nm à l'appui de cette structure et au sujet desquelles ils n'ont pas publié des intensités, appartiennent à d'autres substances présentes dans leur préparation, dont la masse volumique et l'indice n_D^{20} sont toutefois très voisins de ceux de nos produits. Une absorption relative à la structure diénique aurait eu une valeur de ϵ d'au moins 7000. En outre, si nous considérons la réfraction moléculaire du produit décrit par les auteurs américains, elle est 48,93. La valeur calculée avec les incréments de ROTH et EISENLOHR et celui 3,283 pour -O-O- est 48,547. L'exaltation qu'on en déduit: 0,383 ne correspond nullement à celle d'un diène conjugué. Elle est, par contre, 2,13 avec la structure diépoxydique: elle concerne la conjugaison entre le chaînon éthylénique et les deux groupes époxydes. Enfin cette structure retenue par STUMPF & WILSON est inconciliable avec la nature *trans* du chaînon éthylénique qui se trouverait en 3,4.

Les spectres IR. de nos deux préparations d'époxydes sont très voisins. L'isomère *cis* est caractérisé par une bande, d'intensité moyenne, de 1286 cm^{-1} tandis qu'on rencontre, pour le seul isomère *trans* des bandes, aussi d'intensités moyennes, de 1334 , 1043 , 843 , 776 et 522 cm^{-1} .

L'étude des spectres de RMN. a confirmé les structures attribuées aux deux époxydes. Elle met en évidence, dans l'un et l'autre cas, l'existence de deux protons éthyléniques, ce qui exclut la structure adoptée par STUMPF & WILSON aussi bien que celle défendue par DRANISHNIKOV où se trouveraient, respectivement, trois protons éthyléniques et un proton éthylénique.

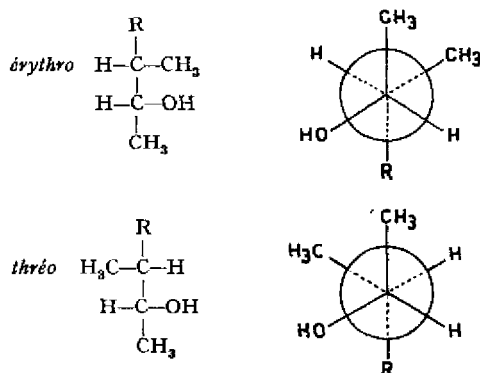
Dans le spectre de l'isomère *trans*, les protons éthyléniques font partie d'un système ABX et donnent un multiplet s'étendant de τ 3,92 à 4,62 avec un J_{AB} apparent de 36 cps. Cette région du spectre a été vérifiée par une étude à 100 MC. Le spectre de l'isomère *cis* met en évidence le même système. Dans l'un et l'autre cas, les protons

éthyléniques sont en *trans*. Le proton porté par le C7 donne un quadruplet centré à $\tau = 6,92$ (*trans*) et à $\tau = 7,08$ (*cis*). Celui porté sur le C3 donne également un quadruplet avec 194–192,5–189,5 et 187,5 cps (60 MC) chez l'isomère *cis*, un doublet apparent centré à $\tau = 6,77$ chez l'isomère *trans*.

Le méthyle terminal donne un doublet $\tau = 8,75$ et $8,82$ (*trans*); $8,65$ et $8,73$ (*cis*) avec $J = 5$ à 6 cps. Les trois autres méthyles donnent les pics $\tau = 8,58$; $8,65$ et $8,73$ (*trans*); $8,63$, $8,67$ et $8,73$ (*cis*).

Ainsi les spectres, compatibles avec la structure A, ne le sont absolument pas avec les structures B et C.

Nous avons, comme précédemment [9], réduit le mélange des diépoxydes en diols, en utilisant soit le nickel de RANEY et l'hydrogène, soit l'hydrure de lithium-aluminium. Il se fait les diméthyl-2,6-octène-4-diols-2,7, dont les structures sont figurées ici dans les projections de FISCHER et de NEWMAN [10] [11], R représentant $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Chacune de ces figures ne représente, pour chacun des diastéréo-isomères, qu'un des énantiomères et, en projection de NEWMAN, une seulement des conformations, la plus favorisée.



Le nickel conduit à quatre diols, dont les proportions relatives, déterminées par chromatographies de vapeurs, sont comme 30,0/32,8/18,7 et 18,5 tandis que l'hydrure de lithium-aluminium ne conduit qu'aux deux premiers dans le rapport d'environ 50/50.

On aurait pu attendre, à première vue, dans la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium, la rupture du pont époxyde au carbone secondaire et la production du diméthyl-2,6-octène-4-diol-2,6, mais, comme dans les cas des époxydes du styrène et du butadiène [12], l'attaque au carbone tertiaire est ici, dans l'anneau 6,7, la plus favorisée et, comme dans ces cas, on est conduit à y voir l'effet de la résonance entre ions carbonium:



Les spectres IR. de ces mélanges renferment, comme ceux des préparations de diépoxydes, la très puissante absorption $\delta(\text{C}-\text{H})$ du groupe $-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans*. Ils ne mettent pas en évidence, au sujet des produits obtenus avec le nickel, un affaiblisse-

ment de cette absorption, non plus que l'apparition d'une absorption notable $\delta(\text{C-H})$ d'un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-$ *cis*.

L'hydrogénation sur nickel, à saturation de la liaison $-\text{CH}=\text{CH}-$, a conduit aux mélanges des diméthyl-2,6-octanediols-2,7 *érythro-* et *thréo-*. Dans les deux cas, c'est-à-dire que l'on soit parti du mélange de diols insaturés préparés avec le nickel ou de celui obtenu avec l'hydrure de lithium-aluminium, on a obtenu des mélanges de diols insaturés très voisins, constitués, d'après leurs chromatographies de vapeurs, de proportions sensiblement égales des deux isomères.

Le mélange des diméthyl-2,6-octanediols-2,7 a été déshydraté sélectivement, de la manière qui a déjà été rapportée [2], ce qui a donné les élgénols α et β .

Ces élgénols ont été oxydés en cétones. Une séparation par les semicarbazones a livré l' α -élgénone et la β -élgénone.

Les élgénones présentent une absorption nette $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 283 \text{ nm}$, $\epsilon = 32$ (α), et 283 nm , $\epsilon = 35$ (β) du groupe $>\text{C}=\text{O}$. Elles sont nettement distinguées dans leurs spectres IR. Le groupe $\text{CH}_2=\text{C}<$ de l' α -élgénone donne lieu aux absorptions de 3085 , 1650 et 892 cm^{-1} tandis que la β -élgénone donne les absorptions de 1672 et 830 cm^{-1} relatives à l'élément $>\text{C}=\text{CH}-$. La vibration de valence ν ($\text{C}=\text{O}$) se retrouve à 1716 cm^{-1} chez l'une et l'autre cétone.

Les spectres de RMN. confirment les structures attribuées à ces cétones. En valeurs τ on note, chez l'une et chez l'autre, $7,55$ (multiplet centré à $-$) $\left(\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$; $7,90$ ($\text{CH}_3-\text{CO}-$); $8,93$ avec $J = 7$ cps $\left(\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$. Les protons éthyléniques donnent un pic à $5,35$ (α) et un multiplet entre $4,82$ et $5,12$ (β). Le méthyle $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ (α) donne un pic $8,32$ et les méthyles *cis* et *trans* $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-$ (β) deux pics $8,34$ et $8,44$.

La dihydroélgénone absorbe dans l'IR. à 1717 cm^{-1} (ν ($\text{C}=\text{O}$)). Son spectre de RMN. est en parfait accord avec la structure attribuée: $\tau = 7,55$ (multiplet centré à $-$) $\left(\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$; $7,90$ (CH_3-CO); $8,93$ avec $J = 7$ cps $\left(\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO-} \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$; $9,15$ avec $J = 6$ cps ($\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$).

La réduction de l' α -élgénone au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium a donné un mélange en parties sensiblement égales d'*érythro-* et de *thréo-* α -élgénols. Son spectre IR. renferme les bandes de 1645 et 889 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}<$), sans absorption notable dans la région 790 à 850 cm^{-1} . Le spectre de RMN. révèle les signaux $\tau = 5,37$ (multiplet) ($\text{CH}_2=\text{C}<$), $6,1$ à $6,6$ (multiplet) ($>\text{CH}\cdot\text{OH}$); $8,30$ ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$); $8,88$ avec $J = 7$ cps, et $8,90$ avec $J = 7$ cps ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-$ respectifs à chacun des isomères); $9,12$ avec 6 cps $\left(\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CHOH-} \\ \text{CH}_2- \end{array} \right)$.

Celle de la β -élgénone, dans les mêmes conditions, donne le mélange d'*érythro-* et de *thréo-* β -élgénols caractérisés dans le spectre IR. par les bandes de 1674 et 883 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{C}<$) et dans le spectre de RMN. par les signaux $4,88$ (multiplet) ($>\text{C}=\text{CH}-$), $6,1$ à $6,6$ (multiplet) ($>\text{CH}\cdot\text{OH}$); $8,29$ et $8,385$ ($\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ resp. *cis* et *trans*), $8,88$

avec $J = 7$ cps et 8,90 avec $J = 7$ cps ($\text{CH}_3\text{-CHOH-}$ respectifs à chacun des isomères); 9,10 avec 6 cps $\left(\text{CH}_3\text{-CH}\begin{array}{l} \text{CHOH-} \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array}\right)$.

L'hydrogénation sur nickel de RANEY du mélange d'élgénols issu de la déshydratation sélective du mélange de diméthyl-2,6-octanedioles-2,7 donne les dihydro-élgénols *érythro-* et *thréo-*. Le spectre de RMN. renferme les signaux $\tau = 6,15$ à 6,6 (multiplet) (>CH-OH); 8,87 et 8,90 avec les $J = 7$ cps ($\text{CH}_3\text{-CHOH-}$ respectifs à chacun des isomères); 9,12 avec 6 cps $\left(\text{CH}_3\text{ géminés et CH}_3\text{-CH}\begin{array}{l} \text{CHOH-} \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array}\right)$.

La dihydroélgénone traitée par l'iodure de magnésium-méthyle a donné le triméthyl-2,6,7-octanol-7. Le spectre de RMN. révèle les pics $\tau = 8,84$ ($(\text{CH}_3)_3\text{>COH-}$), 9,12 avec $J = 6$ cps $\left((\text{CH}_3)_2\text{>CH- et CH}_3\text{-CH}\begin{array}{l} \text{COH-} \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array}\right)$. L'effacement de l'isomérisie *érythro* + *thréo* est en accord avec les structures des alcools secondaires précités.

Nous remercions le Dr ERNST BILLETER du concours qu'il nous a apporté dans l'étude des spectres de RMN.

Notre attention a été attirée, depuis la rédaction de cette communication, sur une publication de W. C. DOYLE, J. N. ROCKWELL, E. EARL ROYALS et J. H. STUMP (J. Org. Chem. 29, 3735 (1964)). Ces auteurs se rallient au sujet du diépoxyde d'allo-ocimène à la structure que nous avons établie en 1956. Ils ont isolé les deux isomères et, sur la base de l'étude des spectres IR. et de RMN., ils les considèrent comme vraisemblablement stéréoisomères par la liaison éthylénique. Notre rejet de leurs interprétations spectrales fera l'objet d'une prochaine communication.

Partie expérimentale

Les microanalyses sont dues à Mlle DOROTHÉE HOHL, les chromatographies de vapeurs, les spectres UV. et pour une part les spectres IR. à Mlles YVETTE SCHMIDELY et EVELYN SCHIRMMEISTER. Les autres spectres IR. et les spectres de RMN. ont été enregistrés à Bâle, dans les laboratoires de la S.A. F. HOFFMANN-LA ROCHE, sur spectromètres BECKMAN IR 9 et VARIAN A 60 et H 100.

Les spectres IR. ont été mesurés, sauf mention particulière, sur le liquide homogène, en couche d'environ 25 μ . Les spectres de RMN. ont été enregistrés avec des solutions dans CDCl_3 . Les chromatographies de vapeurs analytiques ont été effectuées, dans la règle, avec des colonnes de 0,45 cm de diamètre et de 200 cm de longueur, l'hélium effluant au débit d'environ 60 ml/mn, détections par catharomètres. Les p. de f. sont corrigés.

Diépoxy-allo-ocimènes. Les préparations ont été réalisées de la même manière que précédemment [2]. Le rendement a été, en moyenne, de 65% de la théorie. Il a été obtenu, d'après les chromatographies de vapeurs (charge à 30% d'hyprose SP80 de DOW CHEMICAL [(Oktakis-2-hydroxypropyl)-sucrose] sur celite; $t = 160^\circ$), environ 60% du diépoxyde *trans,trans* (I) pour 40% du diépoxyde *trans,cis* (II), celui à point d'ébullition le plus élevé.

60 g du mélange ont été distillés dans l'appareil à bande tournante de HAAGE. Il a été obtenu, en dehors de fractions intermédiaires, environ 20 g de produit renfermant 96% de I et 5 g d'un produit renfermant 70% de II.

I. Eb. = $77\text{--}78^\circ/2,8$ Torr; $d_4^{20} = 0,9526$; $n_D^{20} = 1,4617$; $\text{RM}_D = 48,52$ (calc. 46,80, d'où $\text{ER}_D = +1,72$); $\lambda_{\text{max}}^{\text{heptane}} = 205$ nm, $\epsilon = 15000$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168,23) Calc. C 71,39 H 9,59% Tr. C 71,52 H 9,79%

II. Eb. = $78\text{--}79^\circ/2,8$ Torr; $d_4^{20} = 0,9539$; $n_D^{20} = 1,46235$; $\text{RM}_D = 48,58$ (d'où $\text{ER}_D = +1,78$); $\lambda_{\text{max}}^{\text{heptane}} = 205$ nm, $\epsilon = 15200$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168,23) Calc. C 71,39 H 9,59% Tr. C 71,63 H 9,84%

La séparation par chromatographie de vapeurs préparative a été effectuée sur la même charge, dans l'appareil Autoprep de la WILKENS Co. (colonne de 0,6 cm de diamètre et de 300 cm de longueur, à 140°; injections de 100 ml à 185°; détecteurs à 165°).

La première fraction recueillie renfermait 94% de I et 6% d'un constituant élué à la suite, la seconde fraction 93% de II, précédé de 7% d'une autre substance différant par le volume de rétention du constituant mineur de la première fraction.

Les spectres UV., $\lambda_{\max}^{\text{heptane}} = 205 \text{ nm}$, $\epsilon = 15000$ (± 400), ne renferment aucune absorption sélective de plus grande longueur d'onde. Les spectres IR. montrent une faible absorption d'origine hydroxylique (env. 3300 cm^{-1}) qui manque au produit de départ.

Spectres IR.: I: 3144 (f); 2990-2962 (b. crén., FF); 2926 (F); 2882 (mF); 2735 (f); 1830 (f); 1678 (mf); 1634 (f); 1454-1448 (b. crén., FF); 1416 (mF); 1386 (FF); **1334** (F); 1312 (f); 1276 (m); 1248 (F); **1206** (f); 1154 (m); 1117 (F, avec sh 1126); 1070 (F); **1043** (mF); 1028 (m); 970 (FF); 888 (mF); 868 (F); **843** (mF); 816 (mF); **776** (m); 750 (mf); 702 (F); 678 (mF); 642 (mf); 554 (m); **522** (m); 486 (F); 454 (m); 426 (f).

Les absorptions en caractères gras font défaut dans le spectre de II, qui renferme par contre une absorption **1286** (m). Les intensités des bandes communes aux deux spectres sont voisines sinon identiques.

Spectres de RMN.: voir l'exposé précédent.

Diméthyl-2,6-octène-4-diols-2,7. L'hydrogénation a été effectuée sur nickel de RANEY dans les mêmes conditions que précédemment [9]. Le mélange des glycols titrait 1,08 OH par molécule, par acétylation pyridinée [13]. Chromatographie de vapeurs (Réoplex 400 de GERGY à 30% sur célite; 200°): 4 pics 13,5/14,7/17,5/22 mn; rapports d'aires: 30,0/32,8/18,7/18,5.

La réduction par l'hydruure de lithium-aluminium a aussi été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment [9], avec des résultats très voisins. Le produit titrait 1,06/1,03 OH par molécule, par acétylation pyridinée. La chromatographie de vapeurs (mêmes conditions que ci-dessus) n'a donné que les deux pics de 13,5 et 14,7 mn avec des aires sensiblement égales pour le mélange, mais allant de 60/40 à 40/60 de la première à la dernière fraction distillées.

Les produits distillant avant les diols, environ 20% de la charge, ont été séparés par la distillation à travers une colonne de WIDMER en donnant les α - et β -élgadiénols sous la forme de mélanges *érythro* + *thréo*.

α -élgadiénols (avec environ 8% de β -élgadiénols d'après $\lambda_{\max}^{\text{alcool}} = 239 \text{ nm}$, $\epsilon = 1650$); Eb. = 72-73°/1,8 Torr; $d_4^{20} = 0,8706$; $n_D^{20} = 1,4699$; $RM_D = 49,43$ (calc. 48,97).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. C 77,95 H 11,73%

Chromatographie de vapeurs (hyprose SP80 à 30% sur célite; 160°): deux pics voisins d'aires sensiblement égales (α -élgadiénols) suivis de deux petits pics (5 à 7%) (β -élgadiénols).

Spectre IR.: **1645** (m); 2449 (FF); 1370 (FF); 1302 (m); 1266 (m); 1222 (m); 1160-1131 (b. large, mF); 1089 (F); 1038 (m); 1008 (m); **971** (FF); 940 (m); **891** (F avec sh 909); **847** (f).

Les bandes d'origine éthylénique sont en caractères gras.

β -élgadiénols. Eb. = 74-75°/2,0 Torr; $d_4^{20} = 0,8758$; $n_D^{20} = 1,49495$; $RM_D = 51,3$ (d'où $ER_D = +2,37$). $C_{10}H_{18}O$ (154,24) Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. C 77,84 H 11,86%

Chromatographie de vapeurs (conditions comme ci-dessus): deux pics voisins dans les rapports d'aires 40 à 60, précédés des pics des deux α -élgadiénols (env. 6%).

Spectre UV.: $\lambda_{\max}^{\text{alcool}} = 239 \text{ nm}$; $\epsilon 20500$.

Spectre IR.: **1653** (mf); **1623** (f); 1449 (FF); 1374 (FF); 1302 (m); 1266 (m); 1193 (f); 1089 (F avec sh 1160, 1139, 1121); 1033 (m); **988** (F); **963** (FF); 933 (F); 902 (mF); **871** (m); 809 (f).

Diméthyl-2,6-octanediols-2,7. L'hydrogénation des mélanges de diméthyl-2,6-octène-4-diols-2,7 a été effectué comme précédemment [9].

Chromatographies de vapeurs (conditions comme ci-dessus): deux pics d'aires sensiblement égales.

α - et β -élgénols (*diméthyl-2,6-octène-(1 ou 2)-ols-7*). Le mélange des diols a été déshydraté en élgénols à l'aide d'une solution bouillante à 1% d'acide orthophosphorique [2] et les élgénols ont été oxydés au réactif de BECKMANN dans les conditions banales. Les élgénones ont été converties

on semicarbazones par l'acétate de semicarbazide et ces dérivés ont été séparés par des cristallisations dans le méthanol à 20% d'eau. Il a été obtenu, à côté de la semicarbazone déjà décrite, F. 103,5-104° [2] de l' α -élgénone, celle de la β -élgénone, F. 73-74,5°, préparation plus pure que celle F. 65,5-68,5° précédemment mentionnée d'ailleurs comme mélange [2]. Le mélange des deux dérivés à parties égales F. 68,5-69°.

$C_{11}H_{20}ON_3$ (211,30) Calc. C 62,52 H 10,02 N 19,89% Tr. C 62,65 H 10,65 N 20,01%

Spectre IR. du dérivé de β -élgénone (nujol): 1700 (F); 1643 (FF); 1576 (F); 1376 (F); 1335 (m); 1273 (m); 1234 (F); 1158 (m); 1121-1104-1096 (b. crén., m); 1072-1860 (b. crén., mf); 962 (m); 863 (f); 818 (mf); 784 (mf); 766 (mF).

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{alcool} = 226 \text{ nm}$, $\epsilon 13400$.

α -élgénone (diméthyl-2,6-octène-1-one-7). 28 g de semicarbazone et 28 g d'anhydride phtalique dans 140 ml d'eau et 140 ml de propanediol-1,2 ont donné, par distillation avec cohobation de la phase aqueuse, 19,2 g de cétone: Eb. = 77°/8 Torr; $d_4^{20} = 0,8469$; $n_D^{20} = 1,4400$; $RM_D = 47,99$ (calc. 47,92).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. C 77,92 H 11,75%

Chromatographie de vapeurs (hyprose SP 80 à 30% sur célite, 140°): 1 pic.

Spectre IR.: 3085 (m); 2980 (F); 2948 (FF); 2890-2875 (b. crén., m); 2745 (f); 1716 (FF); 1650 (m); 1463 (F); 1379-1362 (b. crén., F); 1286 (f); 1246 (f); 1226 (f); 1190 (mf); 1166 (m); 1124 (mf); 1086 (f); 959 (m); 892 (F); 732 (m); 610 (f); 554-538 (b. crén. F).

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{alcool} = 283 \text{ nm}$, $\epsilon = 32$. - Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

β -élgénone (diméthyl-2,6-octène-2-one-7). La régénération, effectuée comme ci-dessus à partir de 34 g de semicarbazone, a donné 23,4 g de cétone: Eb. = 77-78°/8 Torr; $d_4^{20} = 0,8481$; $n_D^{20} = 1,4439$; $RM_D = 48,29$ (calc. 47,92).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Calc. C 77,86 H 11,76% Tr. C 77,97 H 11,66%

Chromatographie de vapeurs (comme ci-dessus): un pic.

Spectre IR.: 2968 (FF); 2935 (FF); 2880 (F); 2855 (F); 2728 (f); 1716 (FF); 1672 (f); 1460 (F avec sh 1440); 1376 (F); 1358 (F); 1232 (f); 1186 (mf); 1159 (mF); 1116 (m); 1084 (f); 1070 (f); 986 (f); 954 (m); 890 (f); 854 (ff); 830 (m); 716 (f); 607 (f).

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{alcool} = 283 \text{ nm}$, $\epsilon = 35$. - Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

α -élgénols (diméthyl-2,6-octène-1-ols-7). 12,0 g de cétone et 1,2 g d'hydrure de lithium-aluminium dans 80 ml d'éther ont donné, après rectification par distillation, 11,5 g du mélange des alcools érythro- et thréo-. Eb. = 70-71°/1,2 Torr; $d_4^{20} = 0,8535$; $n_D^{20} = 1,45215$; $RM_D = 49,38$ (calc. 49,44).

$C_{10}H_{20}O$ (156,26) Calc. C 76,86 H 12,90% Tr. C 76,96 H 12,96%

Chromatographie de vapeurs (hyprose SP 80 à 30% sur célite; 140°): deux pics d'aires sensiblement égales.

Spectre IR.: 1645 (m); 1450 (FF); 1372 (F); 1285 (m); 1179 (f); 1147 (m); 1092 (F); 1064 (m); 1004 (m); 929 (m); 889 (FF); 910 (f); 740 (f).

Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

β -élgénols (diméthyl-2,6-octène-2-ols-7). 17,0 g de cétone, 1,55 g d'hydrure de lithium-aluminium dans 100 ml d'éther ont donné, après distillation, 15,5 g d'un mélange des alcools érythro- et thréo-. Eb. = 72-72,5°/1,1 Torr; $d_4^{20} = 0,8561$; $n_D^{20} = 1,4561$; $RM_D = 49,61$ (calc. 49,44).

$C_{10}H_{20}O$ (156,26) Calc. C 76,86 H 12,90% Tr. C 76,85 H 12,90%

Chromatographie de vapeurs (mêmes conditions que ci-dessus): deux pics d'aires sensiblement égales.

Spectre IR.: 3370 (FF); 2975 (FF); 2935-2915 (b. crén. FF); 2880 (F); 2860 (F); 2730 (f); 1674 (f); 1456 (F); 1377 (F); 1316-1298-1278 (b. crén., m); 1182 (f); 1150 (mf); 1098 (F); 1062 (m); 1008 (mF); 928 (m avec sh 916); 888 (f); 858 (f); 833 (m); 742 (f).

Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

Diméthyl-2,6-octanols-7. 170 g de mélange d' α - et β -élgénols et 8 g de nickel de RANEY ont été agités à 100-110° dans H_2 , sous 10,1 à 10,6 kg/cm² jusqu'à cessation d'absorption. Le produit a été distillé. Eb. = 65-65,5°/1,4 Torr; $d_4^{20} = 0,8292$; $n_D^{20} = 1,43495$; $RM_D = 49,78$ (calc. 49,90).

$C_{10}H_{22}O$ (158,28) Calc. C 75,88 H 14,01% Tr. C 75,94 H 14,05%

Chromatographie de vapeurs (comme ci-dessus): deux pics d'aires sensiblement égales.

Spectre IR.: 1460 (*FF*); 1381–1366 (b. crén., *F*); 1295 (*m*); 1235 (*f*); 1207 (*f*); 1171–1157 (b. crén., *m*); 1111–1092 (b. crén., *F*); 1070 (*m*); 1008 (*m*); 971 (*f*); 931 (*mF*); 892 (*f*); 843 (*f*); 739 (*f*).

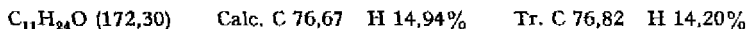
Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

Diméthyl-2,6-octanone-7. Le mélange des deux alcools a été oxydé au moyen du réactif de BUCKMANN. Les caractères de la cétone diffèrent peu de ceux précédemment rapportés [2] (Dans [2] les valeurs n_D^{20} et n_F^{20} ont été inversées).

Le spectre IR. a été mesuré avec plus de précision: 2965–2940 (b. crén., *FF*); 2875 (*f*); 1617 (*FF*); 1464 (*F*); 1428 (*m*); 1386 (*m*); 1368 (*F*); 1274 (*ff*); 1248 (*f*); 1228 (*f*); 1208 (*f*); 1176 (*mF*); 1146 (*m*); 1110 (*f*); 1068 (*f*); 956 (*m*); 716 (*f*); 606 (*f*).

Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent. La chromatographie de vapeurs (hyprose SP 80 à 30% sur célite, 140°) n'a donné qu'un pic. Le spectre UV. de la semicarbazone a été mesuré: $\lambda_{max}^{alcool} = 224 \text{ nm}$, $\epsilon = 13600$.

Triméthyl-2,6,7-octanol-7. L'alcool a été préparé de la manière banale, à partir de la cétone ci-dessus, au moyen d'iodure de magnésium-méthyle. Il a été distillé. Le rendement au poids était de 95%. Eb. = 74–75°/2,8 Torr; $d_4^{20} = 0,8338$; $n_D^{20} = 1,4389$; $RM_D = 54,34$ (calc. 54,52).



La chromatographie de vapeurs (hyprose SP 80 à 30% sur célite 140°) n'a donné qu'un pic.

Spectre IR.: 1462 (*FF*); 1380–1368 (b. crén., *FF*); 1160–1141 (b. crén., *FF*); 1116 (*F*); 1096 (*m*); 945 (*F*); 912 (*mF*); 866 (*mF*).

Spectre de RMN.: voir l'exposé précédent.

SUMMARY

The structure 2,3;6,7-diepoxy-2,6-dimethyl-4-octene assigned in 1956 to the 'allo-cimene diepoxide' is confirmed. The following derivatives are described: 2,6-dimethyl-4-octene-2,7-diols; 2,6-dimethyl-octane-2,7-diols; 2,6-dimethyl-1-octen-7-ols (α -elgenols); 2,6-dimethyl-2-octen-7-ols (β -elgenols); α - and β -elgenones, dihydro-elgenone, dihydro-elgenols, 2,6,7-trimethyl-octan-7-ol. The RMN. spectra confirm their structures.

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN SOCIÉTÉ ANONYME,
1214 Vernier (Genève)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXLVI^o comm.: *Helv.* 48, 563 (1965).
- [2] Y. R. NAVES, L. DÉSALBRES† & P. ARDIZIO, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 1768.
- [3] J. H. STUMPF & O. G. WILSON, brevet amér. 3038906, dem. 29. 2. 60, dél. 12. 6. 62.
- [4] G. L. DRANISHNIKOV, *Sintetich Produkty iz Kanifoli i Spikidara*, Akad. Nauk, Belorussk. S.S.R. Tr. Vses. Nauchn. Tekhn. Soveshck., Gorki 1963, 253.
- [5] *Chem. Abstr.* 62, 13182 (1965).
- [6] J. I. HOPFIELD, S. A. SALL & L. A. GOLDBLATT, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 115 (1944).
- [7] K. ALDER, A. DREIKE, H. ERPENBACH & U. WICKER, *Liebigs Ann. Chem.* 609, 1 (1953).
- [8] I. C. NIGAM & L. LEVI, *J. org. Chemistry* 29, 2803 (1964).
- [9] Y. R. NAVES & B. WOLF, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 1039.
- [10] M. S. NEWMAN, *J. chem. Educat.* 32, 344 (1955).
- [11] E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, p. 23, Mc Graw Hill Co, Inc., New York 1962.
- [12] E. L. ELIEL dans S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, p. 112, John Wiley & Sons, New York 1956.
- [13] Y. R. NAVES, *Helv.* 30, 1613 (1947).