

- [3] E. Klein & G. Ohloff, *Tetrahedron* 19, 1091 (1963).  
 [4] I. D. Idol, C. W. Roberts & E. T. McBee, *J. org. Chemistry* 20, 1743 (1955).  
 [5] R. B. Woodward & G. Singh, *Experientia* 6, 238 (1950); *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1428, 5351 (1950).  
 [6] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 52, 1729 (1969).  
 [7] F. Sondheimer, S. Burstein & R. Mechoula, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3209 (1960); J. Urech, E. Vischer & A. Wettstein, *Helv.* 46, 2788 (1963); W. Klyne, *Tetrahedron* 13, 29 (1961).  
 [8] W. L. Dilling & R. A. Plepys, *Chem. Commun.* 1969, 417.  
 [9] A. Horeau, *Tetrahedron Letters* 1961, 506; 1962, 965; A. Horeau & H. B. Kagan, *Tetrahedron* 20, 2431 (1964).  
 [10] A. Marquet & A. Horeau, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 124.  
 [11] E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. sz. Kováts, *Helv.* 53, 541 (1970).  
 [12] G. Büchi & N. C. Yang, *Helv.* 38, 1338 (1955).  
 [13] N. Weitz & A. Scheffer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 54, 2327 (1921).  
 [14] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv.* 29, 1829 (1946).  
 [15] W. R. Bamford & I. D. R. Stevens, *J. chem. Soc.* 1952, 4735.  
 [16] W. Kirmse, B.-G. v. Bülow & H. Schepp, *Liebigs Ann. Chem.* 691, 41 (1966).  
 [17] R. H. Schapiro & M. J. Heath, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5734 (1967); G. Kaufmann, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless & L. Friedman, *ibid.* 89, 5736 (1967).  
 [18] H. H. Szmant, *Angew. Chem.* 80, 141 (1968).  
 [19] P. S. Wharton, S. Dunny & L. S. Krebs, *J. org. Chemistry* 29, 958 (1964).  
 [20] A. Nickon & A. Sinz, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 753 (1960).  
 [21] D. J. Cram & J. S. Bradshaw, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1108 (1963).  
 [22] C. C. Beard & C. Djerassi, «*Stereoid Reactions*», S. 256, C. Djerassi, Editor, Holden Day Inc., San Francisco 1963.  
 [23] R. B. Woodward, T. P. Kohmann & G. C. Harris, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 120 (1941); H. Sobotta, E. Bloch, H. Cahnmann, E. Feldbau & E. Rosen, *ibid.* 65, 2061 (1943); Y. R. Naves, *Helv.* 30, 769 (1947); Ch. Tschärner, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* 40, 1676 (1957).  
 [24] Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band VII/1, S. 178; L. F. Fieser & M. Fieser, «*Reagents for Organic Synthesis*», S. 637, John Wiley and Sons, New York 1967.  
 [25] K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones & B. C. L. Wheeden, *J. chem. Soc.* 1946, 39.

**57. Structure et synthèse de la damascénone  
 (triméthyl-2,6,6-trans-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3),  
 constituant odorant de l'essence de rose bulgare  
 (*Rosa damascena* Mill.)**

par E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli et M. Stoll †

*Firmenich & Cie*, Laboratoire de Recherches, Genève

et par E. sz. Kováts

Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(20 II 70)

*Summary.* Damascenone<sup>1)</sup>, an odoriferous ketone isolated in minute amounts from Bulgarian rose oil (*Rosa damascena* Mill.) is shown to be *trans*-2,6,6-trimethyl-1-crotonoyl-cyclohexa-1,3-diene (I). A synthesis starting from  $\beta$ -cyclocitral is described for this conspicuous constituent of rose oil, which displays a powerful fragrance. The synthesis of four related, more saturated ketones, damascones<sup>2)</sup>, is also described.

1) DORICENONE (trade mark applied for by *Firmenich & Cie*, Geneva).

2) DORINONE (trade mark applied for by *Firmenich & Cie*, Geneva).

L'essence de rose (*Rosa damascena Mill.*) est l'une des plus anciennes, recherchées et prestigieuses que l'on connaisse. C'est aussi l'une des plus complexes sur le plan chimique: les analyses qui en furent faites antérieurement à 1958 permirent d'identifier une vingtaine de ses constituants les plus importants [1], mais ces résultats restèrent bien trop sommaires pour autoriser toute reproduction synthétique fidèle de l'odeur de la rose.

Pour cette raison, nous avons entrepris une nouvelle analyse approfondie de l'essence de rose distillée<sup>3)</sup>, basée en partie sur les expériences acquises lors de nos études similaires des essences de jasmin [2], de mandarine [3], de limette [4] et, tout récemment, de cassie [5]. Ce travail nous a permis d'identifier les constituants odorants principaux de l'essence de rose, présents à une concentration supérieure à 0,1% dans celle-ci. Ce sont, par ordre d'importance pondérale décroissante: (-)-citronellol, géraniol, nérol, (-)-linalol, méthyleugénol, éthanol, alcool phényléthylique, farnésol *trans,trans*, (-)- $\alpha$ -terpinéol, acétate de géranyle, eugénol, acétate de (-)-citronellyle, oxyde de rose *cis* [6], (-)-terpinéol-4, oxyde de rose *trans* [6], (+)-nérolidol *trans*, farnésol *trans,cis*, hexanol-1, acide gérannique *trans* et acétate de phényléthyle. Ces constituants représentent au total 71% de l'essence initiale. On doit encore leur ajouter 22% de paraffines (stéaroptènes), 2% d'eau dissoute et 5% d'une fraction contenant, entre autres, le furanne de rose [7] et le *p*-menthène-1-al-9 [8]. L'essence de rose contient encore de nombreux autres constituants à l'état de traces<sup>3)</sup>, et nous signalons à ce propos l'intéressant travail de Mann [9] qui mentionne une quarantaine d'entre eux.

Dans la présente publication, nous décrivons l'identification et la synthèse de l'un des éléments odorants importants, jusqu'alors insoupçonnés, de la rose: le triméthyl-2,6,6-*trans*-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3 (I), dont l'odeur exceptionnellement puissante reste perceptible à des concentrations inférieures à 0,01% dans les mélanges. L'essence distillée de rose bulgare contient environ 0,05% de cette nouvelle substance, pour laquelle nous proposons le nom de *damascénone*<sup>4)</sup>. Ce nom évoque à la fois l'origine botanique (*Rosa damascena Mill.*) et la structure chimique (*énone*) du produit. De même, nous proposons de nommer *damascones*<sup>5)</sup> les dihydrodamascénones mono-insaturées dans le cycle (par exemple IV, V, X et XIII), et d'en désigner les divers isomères par les lettres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  de la nomenclature usuelle des ionones: ces substances sont en effet des *iso-ionones* dotées d'intéressantes propriétés organoleptiques.

1. *Structure de la damascénone* (I). La damascénone fut isolée au cours de l'analyse de l'essence distillée de rose bulgare évoquée plus haut<sup>3)</sup><sup>6)</sup>. Son odeur intense et caractéristique en stimula d'emblée l'étude structurale, rendue délicate par la très faible quantité obtenue (1,2 mg). Les premières déterminations spectrales<sup>7)</sup> montrèrent que ce nouveau constituant de la rose était une cétone C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O triplement

<sup>3)</sup> Publication en préparation.

<sup>4)</sup> *Doricénone* (marque déposée par *Firmenich & Cie*, Genève).

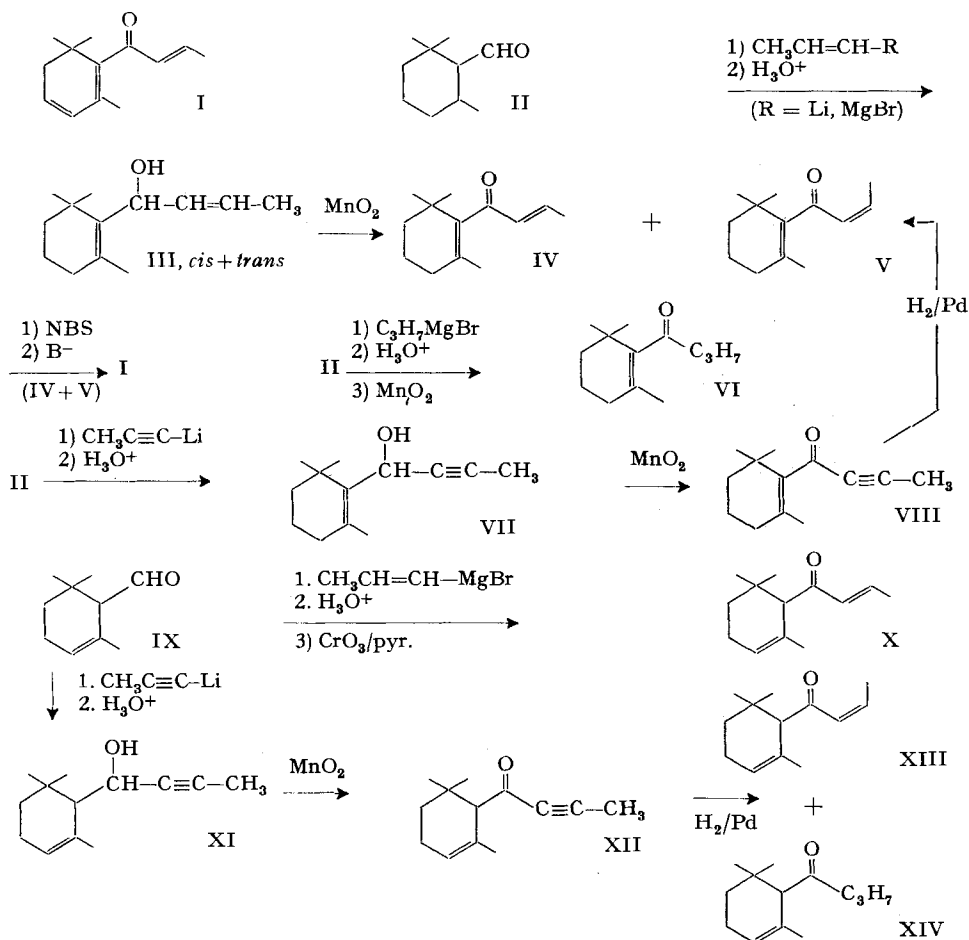
<sup>5)</sup> *Dorinone* (marque déposée par *Firmenich & Cie*, Genève).

<sup>6)</sup> L'isolement de la damascénone nécessita la mise au point d'une technique analytique spéciale<sup>7)</sup>, car cette cétone n'est pas extrêmement stable et réagit anormalement avec les réactifs classiques de la fonction carbonyle (réactif «P» de Girard & Sandulesco [10], dinitro-2,4-phénylhydrazine, hydrazine, voir la partie expérimentale).

<sup>7)</sup> Le spectre de RMN., avec expériences de découplage, fut mesuré à l'Institut de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich, dans les laboratoires du Professeur W. Simon. Les spectres IR. et UV. furent enregistrés par le Dr E. Palluy et le spectre de masse par le Dr B. Willhalm, *Firmenich & Cie*, Genève. Nous remercions vivement le Dr B. Willhalm pour de fructueuses discussions concernant l'interprétation des spectres de masse et de RMN. de la damascénone.

insaturée, donc monocyclique, contenant dans sa structure un groupe crotonyle<sup>8)</sup>  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  *trans* (caractérisé par un couplage  $ABX_3$  typique en RMN., voir la fig.), un second méthyle vinylique non couplé, deux méthyles tertiaires, un méthylène  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$  et un total de 4 protons vinyliques. Étudiés à la lumière de la règle isoprénique, ces résultats pouvaient suggérer une structure de déhydro-*iso*-ionone I, dont la réalité fut démontrée par synthèse directe: le triméthyl-2,6,6-*trans*-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3 (I), obtenu par les réactions suivantes, se révéla en effet identique à la damascénone naturelle.

2. *Synthèse et propriétés de la damascénone* (I). La première étape de la synthèse consiste à condenser le propényl-lithium [11] ou le bromure de propényl-magnésium [12] avec le  $\beta$ -cyclocitral (II) [13], ce qui fournit environ 65% d'un mélange d'*iso*-ionols III *cis* et *trans*. La proportion des deux stéréo-isomères dépend surtout de l'homogénéité stérique du halo-1-propène de départ, car les réactions de formation et de condensation des organo-métalliques vinyliques sont en principe stéréospécifiques

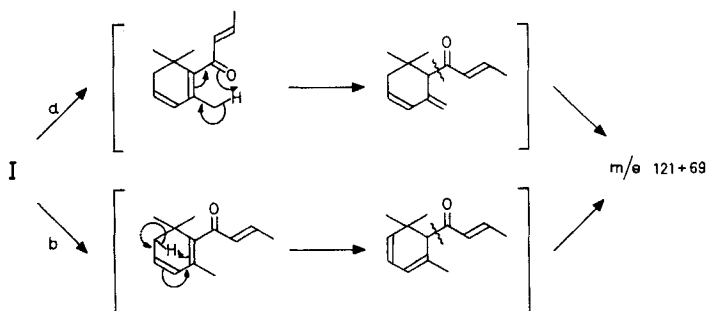


<sup>8)</sup> Règles de nomenclature C-403 et C-404 de l'IUPAC.

et procèdent avec rétention de configuration [14]<sup>9)</sup>. Avec le propényl-lithium, on constate en outre la formation d'une faible quantité du déhydro-*iso*-ionol VII provenant vraisemblablement d'une réaction secondaire *E2cb* déjà documentée [17].

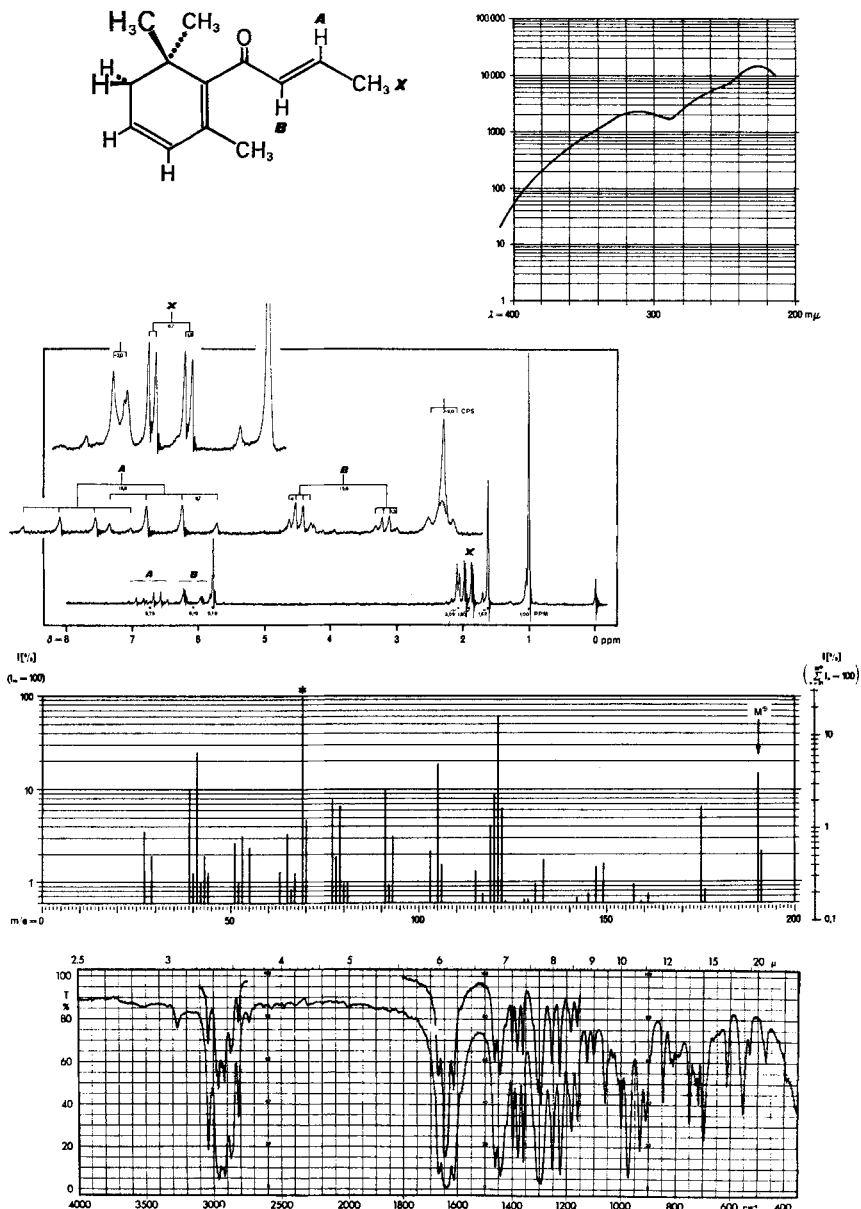
Seconde étape de la synthèse, l'oxydation des *iso*-ionols III par le dioxyde de manganèse en milieu pentanique à 20° [18] conduit à un mélange des triméthyl-2,6,6-crotonoyl-1-cyclohexènes *cis* (V) et *trans* (IV) avec un rendement de 75 à 80%. Ces  $\beta$ -damascones dégagent une odeur typique, particulièrement intense dans le cas de la forme *trans*. Elles présentent en spectrométrie de masse le poids moléculaire attendu ( $M^+ = 192$ ). Dans l'IR., trois bandes intenses à 1605–1615, 1640 et 1670–1675  $\text{cm}^{-1}$  confirment leur structure de diénones conjuguées, et IV présente en outre la bande  $-\text{CH}=\text{CH}-$  *trans* attendue à 970  $\text{cm}^{-1}$ . En RMN., on constate que le méthyle du groupe crotonoyle subit un déblindage relatif et caractéristique d'environ 0,2 ppm chez la  $\beta$ -damascone *cis* (V). De plus, les deux cétones diffèrent encore par les signaux de leurs 2 protons vinyliques, qui ne donnent qu'un multiplet mal résolu chez V, mais qui sont parfaitement séparés et couplés chez IV (deux  $d/q$  centrés respectivement à  $\delta = 6,0$  et 6,63). Enfin, le fait que la  $\beta$ -damascone *cis* (V) s'isomérisé quantitativement en stéréo-isomère *trans* (IV) sous l'action d'une trace d'acide *p*-toluènesulfonique dans le benzène à 20° constitue une excellente preuve *chimique* de la configuration des deux cétones.

La troisième et dernière étape de la synthèse comprend la déshydrogénation des  $\beta$ -damascones précédentes<sup>10)</sup> au moyen d'une modification du procédé de *Henbest* [19] déjà utilisé pour les ionones. Ainsi, l'action de la *N*-bromosuccinimide (NBS) à 45–50° en milieu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$  1:1 suivie d'un traitement par la *N,N*-diéthylaniline à 100° livre 40 à 70% de triméthyl-2,6,6-*trans*-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3 (I), parfaitement identique à la damascénone naturelle (IR., SM., RMN., UV.). La figure illustre l'ensemble des propriétés spectrales du produit. Dans l'IR., les bandes situées à 1610, 1635, 1670  $\text{cm}^{-1}$  (triénone conjuguée) et à 970  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$  *trans*) sont significatives. Le spectre de masse montre l'ion moléculaire attendu à  $m/e$  190, un pic de base à  $m/e$  69, et un fragment presque aussi important à  $m/e$  121 (190 – 69), correspondant à l'élimination de la chaîne crotonoyle. Cette élimination peut se concevoir suivant les processus **a** (réarrangement thermique circulaire déconjugant la double liaison  $\beta$ ) [20] ou **b** (transfert 1,5 d'hydrogène) [21]:



<sup>9)</sup> Le bromo-1-propène résultant de la débromo-décarboxylation de l'acide dibromo-2,3-butérique [15] est beaucoup plus riche en forme *cis* que le produit préparé par la déshydrohalogénéation du dibromo-1,2-propane [16].

La probabilité du processus **a** paraît renforcée par le fait que les  $\beta$ -damascones V et IV conduisent aux fragments  $m/e$  69 et 123 sous l'impact électronique, à côté du pic de base à  $m/e$  177 ( $M - 15$ ). En RMN., le groupe crotonoyle *trans* de la damascénone



Spectres UV. (déterminé dans l'éthanol), de RMN., de masse et IR. de la damascénone (I)

10) Cette réaction stéréosélective fournit la damascénone *trans* (I) quelle que soit la configuration de la  $\beta$ -damascone initiale.

(I) se traduit par un couplage du type  $ABX_3$  parfaitement clair ( $J_{AB} = 15,8$ ,  $J_{AX} = 6,7$ ,  $J_{BX} = 1,3$  cps). Le reste du spectre, entièrement analysable, comprend en particulier un quasi-doublet à  $\delta = 2,09$  (2 H,  $J = \sim 2$  cps) dû au méthylène couplé avec l'un des deux protons vinyliques nucléaires; ces derniers sont pratiquement isochrones et donnent naissance à un triplet (1 H,  $J = \sim 2$  cps, représenté en pointillé dans la fig.), et à un singulet (1 H) superposés à  $\delta = 5,79$ . Dans l'UV., le chromophore  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$  apparaît à  $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} = 220$  nm ( $\epsilon = 10^4$ ) pour une valeur calculée de 215 nm [22]: ce décalage bathochrome, encore plus sensible sur les maximums secondaires des damascénone et  $\beta$ -damascones, constitue en fait une propriété des diénones à conjugaison croisée [23]. Relevons enfin que les trois méthyles nucléaires de nos substances gênent la coplanéité du carbonyle et de la double liaison intracyclique  $\beta^{11}$ ). Cette inhibition partielle de la conjugaison vers l'intérieur du cycle est responsable des maxima relativement faibles des damascénone (I) à 253 nm ( $\epsilon = 4120$ ),  $\beta$ -damascone *trans* (IV) à 260 nm ( $\epsilon = 1705$ ) et dihydro- $\beta$ -damascone (VI) à 236 nm ( $\epsilon = 1620$ ) (cyclohexane).

La présente synthèse de la damascénone (I) peut faire l'objet de diverses variantes dans ses deux premières étapes. Ainsi, la condensation du  $\beta$ -cyclocitral (II) avec le bromure de propylmagnésium et l'oxydation de l'alcool formé permettent de préparer la dihydro- $\beta$ -damascone (VI) citée plus haut. De même, le propynyllithium conduit à l'alcool acétylénique VII, oxydable en déhydro- $\beta$ -damascone (VIII); l'hydrogénation catalytique de celle-ci fournit un mélange env. 1:1 des  $\beta$ -damascones *cis* (V) et *trans* (IV).

D'autre part, la condensation de l' $\alpha$ -cyclocitral (IX) avec le bromure de propénylmagnésium, suivie d'une oxydation par le réactif de Sarett [26], permet d'accéder à l' $\alpha$ -damascone *trans* (X)<sup>12</sup>). Le stéréo-isomère *cis* (XIII)<sup>12</sup>) et la dihydro- $\alpha$ -damascone (XIV) résultent eux-mêmes de l'hydrogénation catalytique de la déhydro- $\alpha$ -damascone (XII), produite *via* le déhydro-*iso*-ionol XI par la condensation de l' $\alpha$ -cyclocitral (IX) avec le propynyllithium (voir la partie expérimentale).

Nous remercions vivement la Direction de la Maison *Firmenich & Cie*, Genève, de l'autorisation de publier ce travail.

### Partie expérimentale

Les expériences décrites aux paragraphes E et G ci-dessous ont été effectuées par le Dr *W. Skovianetz*, *Firmenich & Cie*, Genève, que nous remercions ici.

Les déterminations physico-chimiques ont été effectuées au moyen des appareils suivants: spectromètre IR. *Perkin-Elmer* No 125 à double faisceau; spectromètre de masse *Atlas* No CH4 IV-58 (*Atlas-Werke AG*, Bremen); appareil *Varian* A-60 pour la RMN. [standard interne  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , solvant  $\text{CCl}_4$ ]; spectromètres UV. CF4 N.I. (*Optica* Milan) et de *Beckman*; chromatographe *Perkin-Elmer* No 881 pour les chromatographies en phase gazeuse.

#### A. $\beta$ -Damascones *cis* (V) et *trans* (IV). – 1. (Triméthyl-2,6,6-cyclohexène-1-yl)-1-butène-2-ol-1 (III).

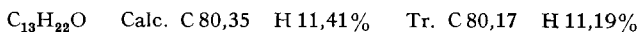
a) *Méthode au propényl-lithium* [11]. Placer sous protection d'azote, dans un tricol, 7,6 g (1,1 at.-g) de lithium<sup>13</sup>) et 150 ml d'éther anhydre. Agiter, refroidir à  $-10^\circ$ , introduire une solution

<sup>11</sup>) Ce phénomène classique dans la famille des ionones [24] a été récemment invoqué pour expliquer le cours de la photooxygénation sensibilisée des  $\beta$ -ionylidène-acétates de méthyle [25].

<sup>12</sup>) Les  $\alpha$ -damascones *cis* et *trans* ont également été préparées en soumettant la (+)-époxy- $\alpha$ -dihydro-ionone à la réaction de *Wharton* (voir la publication précédente [27]).

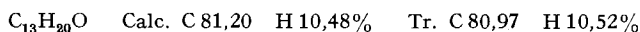
<sup>13</sup>) Lithium granulé (1–5 mm) contenant 1% de sodium (*Metallgesellschaft AG*, Frankfurt am Main).

de 40 g (0,52 mole) de chloro-1-propène<sup>14</sup>) (*cis* + *trans*) dans 50 ml d'éther anhydre. Température réactionnelle moyenne  $-5^{\circ}$ , durée 30 min. Laisser agiter encore 1 h à  $0^{\circ}$  puis  $1\frac{1}{2}$ –3 h à  $20^{\circ}$ . Refroidir à  $-20^{\circ}$ , agiter, introduire 63 g (0,41 mole) de  $\beta$ -cyclocitral (II) [13] dissous dans 50 ml d'éther anhydre. Température réactionnelle moyenne  $-15^{\circ}$ , durée 45 min. Laisser agiter encore 30 min à froid, abandonner le mélange réactionnel 20 h à  $20^{\circ}$  puis le décomposer en présence de glace et d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Extraire  $2\times$  à l'éther, laver à neutralité, sécher et concentrer la phase organique. Achever la concentration sous 10 Torr à  $50^{\circ}$ , le produit étant thermolabile. On obtient 77 g d'iso-ionols III bruts d'une pureté d'environ 70%, soit 67,5% de la théorie. Ce produit peut être utilisé directement pour l'oxydation en  $\beta$ -damascones décrite sous 2. – Un échantillon purifié par distillation<sup>15</sup>) présente les propriétés suivantes: Eb.  $77-80^{\circ}/0,001$  Torr;  $d_4^{20} = 0,9493$ ;  $n_D^{20} = 1,5035$ . IR.:  $\nu = 3400$  (OH), 1650 (C=C), 1020 (C–O), 960 (–CH=CH– *trans*),  $740\text{ cm}^{-1}$  (–CH=CH– *cis*). SM.:  $M^+ = 194$ , pic de base à  $m/e$  41. RMN.:  $\delta = 0,93$  (3H, s lég. dédoublé,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{--CH}_3$ ); 1,10 (3H, s lég. dédoublé,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{--CH}_3$ ); 1,20–2,00 (12H, m,  $2\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=}$ , 3–CH<sub>2</sub>–); 2,70 (1H, s, OH); 4,60 (1H, m, >CH–O); 5,55 (2H, m, –CH=CH–)<sup>16</sup>).



b) *Méthode au bromure de propényl-magnésium* [12]. Placer sous protection d'azote, dans un tricol, 17,6 g (0,72 at.-g) de magnésium en copeaux et 210 ml de tétrahydrofurane anhydre. Agiter, introduire une solution de 87,4 g (0,72 mole) de bromo-1-propène [15] [16] (*cis* + *trans*) dans 50 ml de tétrahydrofurane anhydre, de manière à maintenir la température réactionnelle entre  $40$  et  $45^{\circ}$ . Porter ensuite 45 min à reflux (réfrigérant ascendant très efficace assurant la condensation du bromo-1-propène éventuellement entraîné), refroidir à  $-10^{\circ}$ , agiter, introduire en 45 min une solution de 110 g (0,72 mole) de  $\beta$ -cyclocitral (II) [13] dans 140 ml de tétrahydrofurane anhydre. Poursuivre l'agitation 2 h à  $-5^{\circ}$  puis une nuit à  $20^{\circ}$ , décomposer le mélange réactionnel en présence de glace et d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après traitement usuel et distillation<sup>15</sup>), on obtient 91 g (65%) d'iso-ionols III.

2.  $\beta$ -Damascone *cis* (V) ou triméthyl-2,6,6-cis-crotonoyl-1-cyclohexène. Agiter 22 h à  $20^{\circ}$ , sous azote, une solution de 10,2 g (52 mmoles) d'iso-ionols III principalement *cis*<sup>17</sup>) dans 600 ml de pentane au contact de 102 g de dioxyde de manganèse activé<sup>18</sup>) [18]. Filtrer la suspension, rincer longuement au pentane, concentrer le filtrat à sec sous vide. On obtient 8 g (79%) de  $\beta$ -damascone principalement *cis* (V) qu'il est possible de purifier par plusieurs distillations fractionnées successives (colonne à bande tournante), associées à une séparation chromatographique sur 30 parties d'acide silicique<sup>19</sup>) en présence de benzène<sup>20</sup>). – La  $\beta$ -damascone *cis* (V) présente les propriétés suivantes: Eb.  $52^{\circ}/0,001$  Torr;  $d_4^{20} = 0,930$ ;  $n_D^{20} = 1,4957$ . IR.:  $\nu = 750-780$  (–CH=CH– *cis*), 1605, 1640,  $1670\text{ cm}^{-1}$  (–C=C–C=O). SM.:  $M^+ = 192$ . RMN.:  $\delta = 1,03$  (6H, s,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{--CH}_3$ ); 1,55 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=}$ ); 2,11 (3H, d,  $J = 5,5$  cps,  $\text{CH}_3\text{--CH=}$ ); 1,2–2,2 (6H, m, 3–CH<sub>2</sub>–); 6,09 (2H, m, –CH=CH–).



<sup>14</sup>) Rhein-Chemie AG, Kaiseraugst; Hüls AG, Recklinghausen.

<sup>15</sup>) Distillation effectuée dans des conditions adaptées à la thermolabilité de III (vide très poussé, faible course de vapeur, présence d'un peu de carbonate de potassium anhydre comme stabilisateur).

<sup>16</sup>) Ces données correspondent à un mélange de (triméthyl-2,6,6-cyclohexène-1-yl)-1-butène-2-ols (III) riche en stéréo-isomère *trans*.

<sup>17</sup>) Mélange de stéréo-isomères préparé à partir du bromo-1-propène obtenu par la débromo-décarboxylation de l'acide dibromo-2,3-butyrique [15].

<sup>18</sup>) Dioxyde de manganèse précipité (Merck AG, Darmstadt), activé 24 h à  $120^{\circ}$ .

<sup>19</sup>) Mallinckrodt, analytical reagent, 100 mesh.

<sup>20</sup>) On contrôle l'évolution de ce fractionnement par chromatographie en phase gazeuse (carbowax 5%,  $200^{\circ}$ , colonne de 2,5 m). Temps de rétention relatifs:  $\beta$ -damascone *cis* (V) = 1,00, *trans* (IV) = 1,20. Les mélanges de  $\beta$ -damascones obtenus par la méthode au propényl-lithium peuvent en outre contenir une faible quantité de cétone acétylénique VIII, caractérisée par un temps de rétention relatif égal à 2,0 dans les conditions ci-dessus et par une bande  $\text{--C}\equiv\text{C--}$  intense à  $2200\text{ cm}^{-1}$  dans l'IR.

3.  $\beta$ -Damascone trans (IV) ou triméthyl-2,6,6-trans-crotonoyl-1-cyclohexène. Agiter 48 h à 20°, sous azote, une solution de 1,16 g (6 mmoles) de  $\beta$ -damascone cis (V) (ou d'un mélange cis + trans) et de 23 mg d'acide *p*-toluènesulfonique dans 12 ml de benzène anhydre. Reprendre à l'éther, laver avec hydrogénocarbonate de sodium à 5% et à neutralité. Distiller l'extrait obtenu: Eb. 55°/0,001 Torr; 0,97 g (83,5%). Il s'agit de la  $\beta$ -damascone trans (IV), qui présente les propriétés suivantes:  $d_4^{20} = 0,934$ ;  $n_D^{20} = 1,4980$ . IR.:  $\nu = 970$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$  trans), 1615, 1640, 1675  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$ ). SM.:  $M^+ = 192$ . RMN.:  $\delta = 0,98$  (6H, s,  $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ); 1,48 (3H, s,  $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}=$ ); 1,90 (3H, *d/d*,  $J = 6,5$ ,  $J' = 1$  cps,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ ); 1,2-2,2 (6H, *m*,  $3-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ ); 6,0 (1H, *d/q*,  $J = 16$ ,  $J' = 1$  cps,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{}$ ); 6,63 (1H, *d/q*,  $J = 16$ ,  $J' = 6,5$  cps,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ). UV.:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} = 221$  ( $\epsilon = 10880$ ), 260 nm ( $\epsilon = 1705$ ).  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  Calc. C 81,20 H 10,48% Tr. C 81,06 H 10,42%

B. Damascénone (I) ou triméthyl-2,6,6-trans-crotonoyl-1-cyclohexadiène-1,3. - Agiter à 45-50° et à l'abri de l'humidité 9,6 g (50 mmoles) de  $\beta$ -damascone cis (V) ou trans (IV), 10,7 g (60 mmoles) de N-bromosuccinimide<sup>21</sup>), 100 ml de tétrachlorure de carbone et 100 ml de chlorure de méthylène. Après environ 40 à 50 min on observe la disparition complète de la N-bromosuccinimide. Laisser agiter encore 5-10 min à 45-50°, durant lesquelles la succinimide commence à précipiter, refroidir à 20° et ajouter immédiatement 17 ml de diéthylaniline [19]. Laisser agiter doucement à 20°, diluer avec 250 ml d'éther de pétrole (Eb. 30-50°) et filtrer. Rincer soigneusement le précipité de succinimide, concentrer le filtrat à sec sous vide à 40°, porter le résidu 1 à 2 h à 100° sous protection d'azote, laisser refroidir et verser dans un excès d'acide chlorhydrique à 10% en présence de glace et d'éther de pétrole. Secouer jusqu'à dissolution totale, extraire 2 x à l'éther de pétrole, laver avec acide chlorhydrique à 10% (1 x), hydrogénocarbonate de sodium à 5% (2 x) et à l'eau. On obtient finalement 5,0 g de damascénone brute à distiller: Eb. 57°/0,001 Torr; 4,20 g (44%)<sup>22</sup>). Ce produit contient habituellement quelques % de  $\beta$ -damascone trans (IV), décelable par chromatographie en phase gazeuse (silicone 15%, 200°, colonne de 5 m). - Après purification complémentaire par distillation et chromatographie, la damascénone (I) présente les propriétés suivantes:  $d_4^{20} = 0,942$ ;  $n_D^{20} = 1,5123$ . IR.:  $\nu = 970$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$  trans), 1610, 1635, 1670  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$  conj.). SM.:  $M^+ = 190$ . RMN.:  $\delta = 1,00$  (6H, s,  $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ); 1,62 (3H, s,  $\text{CH}_3-\overset{\text{I}}{\text{C}}=$ ); 1,93 (3H, *d/d*,  $J_{\text{AX}} = 6,7$ ,  $J_{\text{BX}} = 1,3$  cps,  $\text{CH}_3(\text{X})-\text{CH}(\text{A})=\text{CH}(\text{B})$ ); 2,09 (2H, *d*,  $J = \text{env. } 2$  cps,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ); 5,79 (2H, *m*,  $-\text{CH}=\text{CH}-$  intracyclique); 6,10 (1H, *d/q*,  $J_{\text{AB}} = 15,8$ ,  $J_{\text{BX}} = 1,3$  cps,  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{}$ ); 6,75 (1H, *d/q*,  $J_{\text{AB}} = 15,8$ ,  $J_{\text{AX}} = 6,7$  cps,  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ ). UV.:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} = 220$  ( $\epsilon = 10000$ ), 253 ( $\epsilon = 4120$ ), env. 302 nm ( $\epsilon = 2270$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$  Calc. C 82,06 H 9,54% Tr. C 82,56 H 9,54%

### C. Réactions de la damascénone (I) avec certains réactifs de la fonction carbonyle.-

1. Réactif «P» de Girard & Sandulesco. Suivant [29]. Introduire 1,00 g (5,2 mmoles) de damascénone dans un mélange bouillant de 72 g de méthanol, 9 ml d'acide acétique glacial et 9 g de réactif «P» de Girard & Sandulesco [10]. Laisser 1 h 1/2 à reflux, éliminer 50 ml de méthanol par distillation, refroidir le concentrat et y ajouter 90 ml d'eau, 50 g de glace pilée et 3,4 g de soude caustique pure dans 8 ml d'eau. Extraire à l'éther (3 x), mettre de côté les eaux extraites, laver la phase organique avec acide chlorhydrique à 10% (1 x), hydrogénocarbonate de sodium à 5% (2 x) et eau (3 x). Après traitement usuel on obtient 0,26 g (26%) de fraction «non cétonique» apparemment constituée de damascénone non réagie. - Acidifier les eaux d'extraction précédentes avec 45 g d'acide sulfurique à 50%, abandonner le tout 2 h à 20°, épuiser à l'éther (3 x), laver la phase organique avec hydrogénocarbonate de sodium à 5% (1 x) et eau. On obtient 0,033 g (3,3%) de fraction «cétonique» très impure.

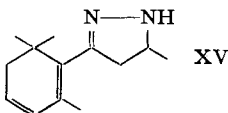
La girardisation de contrôle de 1,00 g (4,4 mmoles) de dihydrojasmonate de méthyle [2] livre, dans les mêmes conditions, 4% de fraction «non cétonique» et 90% de fraction «cétonique» identique au produit de départ. Il ne fait ainsi aucun doute que la damascénone se comporte anormalement vis-à-vis du réactif «P» de Girard & Sandulesco.

<sup>21</sup>) Réactif recristallisé dans l'eau suivant [28].

<sup>22</sup>) Ce rendement est susceptible d'amélioration.

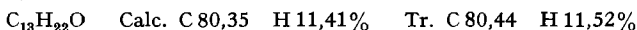


2. *Hydrazine*. Mélanger 1,00 g (5,2 mmoles) de damascénone (I), 0,71 g (22 mmoles) d'hydrazine à 95% et 5 ml d'éthanol absolu. Introduire lentement 0,316 g (5,2 mmoles) d'acide acétique glacial, porter le tout 2 h à reflux sous agitation. Laisser refroidir, évaporer à sec à 45°, ajouter 50 ml d'éther, laver avec 4 × 10 ml de soude caustique à 10% saturée de chlorure de sodium puis avec 4 × 20 ml de saumure. Après traitement habituel, on obtient 1,087 g (100%) de dérivé brut ne contenant pratiquement pas de damascénone libre. La RMN. suggère une structure de pyrazoline XV pour cette substance:  $\delta = 1,0$  (6H, s,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ ); 1,17 (3H, d,  $J = 6,3$  cps,  $\text{CH}_3\text{-CH}<$ ); 1,65 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=$ ); 2,05 (2H, m,  $-\text{CH}_2\text{-CH=}$ ); env. 2-3 (3H, m,  $-\text{N}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-N}<$ ); 5,69 (2H, m,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).



3. *Dinitro-2,4-phénylhydrazine*. Mélanger 2,00 g (10 mmoles) de dinitro-2,4-phénylhydrazine et 10 ml d'acide sulfurique concentré pur, ajouter lentement 15 ml d'eau, agiter jusqu'à dissolution, diluer avec 50 ml d'éthanol, laisser refroidir le tout. Ajouter 1,00 g (5,2 mmoles) de damascénone (I) dissoute dans 25 ml d'éthanol, abandonner le tout 48 h à 20°. Filtrer très peu d'un précipité pâteux, concentrer le filtrat à environ 50 ml sous vide, diluer avec 10 volumes d'eau, épuiser à l'éther de pétrole (Eb. 30-50°). La fraction soluble dans ce solvant représente 0,18 g d'huile rougeâtre. Reprendre dans l'éther le résidu insoluble dans l'éther de pétrole, laver la solution en décanteurs avec acide chlorhydrique à 10%, hydrogénocarbonate de sodium à 5% et eau. On obtient ainsi 1,26 g d'une huile brunâtre dans laquelle il n'est plus possible de mettre en évidence (IR., RMN.) la double liaison *trans* du groupe crotonoylé de la damascénone.

**D. Dihydro- $\beta$ -damascone (VI) ou triméthyl-2,6,6-butryl-1-cyclohexène.** – Introduire en 1 h entre  $-5$  et  $-10^\circ$  une solution de 7,6 g (50 mmoles) de  $\beta$ -cyclocitral (II) [13] dans 20 ml d'éther anhydre sur un magnésien préparé à partir de 1,34 g (0,055 at.-g) de magnésium, 6,46 g (52 mmoles) de bromure de propyle et 25 ml d'éther anhydre. Laisser agiter une nuit à 20°, décomposer en présence de chlorure d'ammonium et traiter comme d'habitude. On isole 4,7 g (48%) de (*triméthyl-2,6,6-cyclohexène-1-yl*)-1-butanol-1, Eb. 53-56°/0,001 Torr. Agiter 3 jours à 20° 4 g (20 mmoles) de cet alcool avec 40 g de dioxyde de manganèse activé<sup>18</sup>) dans 250 ml de pentane. Après filtration, traitement habituel et distillation, on isole 2,4 g (60%) de *dihydro- $\beta$ -damascone* (VI): Eb. 110-112°/11 Torr;  $\bar{a}_D^{20} = 0,9160$ ;  $n_D^{20} = 1,4745$ . IR.:  $\nu = 1645, 1680 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ ). SM.:  $M^+ = 194$ . RMN.:  $\delta = 0,75\text{-}1,15$  (9H, s+t,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ ); 1,55 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=$ ), 1,20-2,20 (8H, m, 4- $\text{CH}_2\text{-}$ ); 2,43 (2H, t,  $J = 7$  cps,  $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{-}$ ). UV.:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} = 236 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1620$ ).



**E. Déhydro- $\beta$ -damascone (VIII) ou triméthyl-2,6,6-(butyne-2-oyl)-1-cyclohexène.** – Diluer sous azote 30 ml d'une solution étherée contenant 56 mmoles de méthyl-lithium avec 100 ml de dioxanne. Agiter, introduire lentement entre 0 et 10° 2,47 g (61,6 mmoles) de propyne, puis, après environ 30 min, 7,6 g (50 mmoles) de  $\beta$ -cyclocitral (II) [13] dissous dans 10 ml d'éther. Poursuivre l'agitation 8 h à 20° sous azote. Verser le mélange réactionnel sur un mélange de glace et de chlorure d'ammonium, épuiser à l'éther de pétrole, traiter comme d'habitude, distiller le produit obtenu: Eb. 95-97°/0,7 Torr; 6,6 g (70%). Il s'agit du (*triméthyl-2,6,6-cyclohexène-1-yl*)-1-butyne-2-ol-1 (VII). Cette substance étant facilement autoxydable à l'air, il n'a pas été possible d'en déterminer les propriétés physiques d'une manière précise.

Agiter 1,277 g (6,6 mmoles) de VII pendant 15 min au contact de 12 g de dioxyde de manganèse activé [18] dans 100 ml d'éther de pétrole (Eb. 30-40°). Filtrer le mélange, concentrer le filtrat, distiller le résidu: Eb. 60°/1 Torr; 1,02 g (81%). Il s'agit du (*triméthyl-2,6,6-(butyne-2-oyl)-1-cyclohexène* (VIII), présentant les propriétés suivantes:  $\bar{a}_D^{20} = 0,957$ ;  $n_D^{20} = 1,5107$ . IR.:  $\nu = 2210$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ),  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$ ). SM.:  $M^+ = 190$ . RMN.:  $\delta = 1,08$  (6H, s,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}_3$ ); 1,68 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=$ ); 2,02 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv$ ).

L'hydrogénation de VIII dans l'éthanol, en présence de 5% de catalyseur de Lindlar [30] conduit à 70% d'un mélange env. 1:1 des  $\beta$ -damascones cis (V) et trans (IV), caractérisées par leurs propriétés spectrales.

**F.  $\alpha$ -Damascone trans (X) ou triméthyl-1,5,5-trans-crotonoyl-6-cyclohexène.** – Condenser le bromure de propényl-magnésium sur l' $\alpha$ -cyclocitral (IX) [13] comme décrit plus haut (A, 1b) dans le cas du  $\beta$ -cyclocitral. L'opération livre 69% de (triméthyl-2,6,6-cyclohexène-2-yl)-1-butène-2-ol-1 cis et trans, Eb. 58–60°/0,01 Torr. Oxydé au moyen du réactif de Savett [26], ce mélange d'iso-ionols fournit 50% d' $\alpha$ -damascone trans (X)<sup>12</sup>, présentant les propriétés suivantes après purification par chromatographie sur acide silicique<sup>19</sup>): Eb. 65–68°/0,05 Torr;  $d_4^{20} = 0,9367$ ;  $n_D^{20} = 1,4959$ . IR.:  $\nu = 970$  (–CH=CH– trans), 1620, 1650, 1680  $\text{cm}^{-1}$  (>C=O, C=C). SM.:  $M^+ = 192$ . RMN.:  $\delta = 0,83, 0,94$  ( $2 \times 3\text{H}, s, \text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\text{CH}_3$ ); 1,54 (3H, *m* étroit,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{=}$ ); 1,89 (3H, *d/d*,  $J = 6,5, J' = \text{env. } 1 \text{ cps, CH}_3\text{--CH=}$ ); env. 1,5–2,3 (4H, *m*,  $2\text{--CH}_2\text{--}$ ); 2,80 (1H, *s*, >CH–CO); 5,50 (1H, *m*, –CH=); 6,20 (1H, *d/q*,  $J'' = 16, J' = \text{env. } 1 \text{ cps, --CO--CH=}$ ); 6,80 (1H, *d/q*,  $J = 6,5, J'' = 16 \text{ cps, =CH--CH}_3$ ). UV.:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} = 225 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12300$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  Calc. C 81,20 H 10,48% Tr. C 80,91 H 10,43%

**G.  $\alpha$ -Damascone cis (XIII) ou triméthyl-1,5,5-cis-crotonoyl-6-cyclohexène, et dihydro- $\alpha$ -damascone (XIV) ou triméthyl-1,5,5-butyryl-6-cyclohexène.** – Introduire entre 0 et 10° sous agitation 1,1 g (27 mmoles) de propyne dans une solution de 20 mmoles de méthyllithium dans 20 ml d'éther anhydre Opérer sous azote. Après environ 30 min, introduire 3 g (19,7 mmoles) d' $\alpha$ -cyclocitral (IX) dissous dans 10 ml d'éther anhydre, puis laisser agiter pendant 12 h à 20°. Verser le mélange réactionnel sur un mélange de glace et de chlorure d'ammonium, épuiser à l'éther, traiter comme d'habitude, distiller le produit obtenu: Eb. 85–87°/0,8 Torr; 3,0 g (79%). Il s'agit du (triméthyl-2,6,6-cyclohexène-2-yl)-1-butyne-2-ol-1 (XI) présentant les propriétés suivantes: IR.:  $\nu = 1660$  (C=C), 2200 (C $\equiv$ C), 3460  $\text{cm}^{-1}$  (OH). RMN. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,88$  (3H, *s*,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$ ); 1,05 (3H, *s*,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}$ ); 1,84 (3H, *m*,  $\text{CH}_3\text{--CH=}$ ); 1,97 (3H, *s*,  $\text{CH}_3\text{--C}\equiv$ ); 5,76 (1H, *m*, –CH=).

Agiter 1,38 g (7,2 mmoles) de XI pendant 2 h au contact de 12 g de dioxyde de manganèse activé [18] dans 75 ml d'éther de pétrole (Eb. 30–40°). Filtrer le mélange, concentrer le filtrat, distiller le résidu: Eb. 100–105°/0,7 Torr; 900 mg (66%). Il s'agit du triméthyl-1,5,5-(butyne-2-oyl)-6-cyclohexène (XII) présentant les propriétés suivantes: RMN.:  $\delta = 0,96$  (6H, *d* apparent,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\text{CH}_3$ ); 1,52 (3H, *m*,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{=}$ ); 2,00 (3H, *s*,  $\text{CH}_3\text{--C}\equiv$ ); 5,57 (1H, *m*, –CH=), 2,66 (1H, *s* large,  $\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{=O}$ ).

L'hydrogénation de cette cétone acétylénique en présence de catalyseur de Lindlar [30] conduit à un mélange env. 4:1 d' $\alpha$ -damascone cis (XIII)<sup>12</sup> et de dihydro- $\alpha$ -damascone (XIV). XIII présente les propriétés suivantes en RMN.:  $\delta = 0,85, 0,96$  ( $2 \times 3\text{H}, s, \text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\text{CH}_3$ ); 1,62 (3H, *s* large,  $\text{CH}_3\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{=}$ ); 2,12 (3H, *d*,  $J = 5,5 \text{ cps, CH}_3\text{--CH=}$ ); 1,0–2,3 (4H, *m*,  $2\text{--CH}_2\text{--}$ ); 2,95 (1H, *s* large,  $\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{--}\overset{|}{\text{C}}\text{=O}$ ); 5,49 (1H, *s* large, –CH=); 6,25 (2H, *m*, –CH=CH–).

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Gildemeister & Fr. Hoffmann, «Die ätherischen Öle», Vol. V, p. 277, Akademie-Verlag, Berlin 1959.
- [2] E. Demole, E. Lederer & D. Mercier, Helv. 45, 675, 685 (1962); E. Demole, B. Willhalm & M. Stoll, Helv. 47, 1152 (1964).
- [3] E. Kugler & E. sz. Kováts, Helv. 46, 1480 (1963).
- [4] E. sz. Kováts, Helv. 46, 2705 (1963).
- [5] E. Demole & P. Enggist, Helv. 52, 933 (1969), et travaux antérieurs cités dans ce mémoire.
- [6] C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy & M. Stoll, Helv. 44, 598 (1961).
- [7] G. Büchi, E. sz. Kováts, P. Enggist & G. Uhde, J. org. Chemistry 33, 1227 (1968).
- [8] G. Ohloff, W. Giersch, K. H. Schulte-Elte & E. sz. Kováts, Helv. 52, 1531 (1969).
- [9] C. Mann, Amer. Perfumer and Cosmetics 82, 62 (1967).

- [10] *A. Girard & G. Sandulesco*, *Helv.* 19, 1095 (1936).  
[11] *E. A. Braude & J. A. Coles*, *J. chem. Soc.* 1951, 2078; *N. L. Allinger & R. B. Hermann*, *J. org. Chemistry* 26, 1040 (1961).  
[12] *H. Normant*, «*Advances org. Chemistry*», Vol. 2, p. 1 à 65, Interscience Publ., Inc., New York 1960.  
[13] *L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel*, *Helv.* 34, 265 (1951); *H. B. Henbest, B. L. Shaw & G. Woods*, *J. chem. Soc.* 1952, 1154; *H. Köster*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 77, 553 (1944).  
[14] *A. S. Dreiding & R. J. Pratt*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 1902 (1954); *H. Normant & P. Maille*, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 1439; réf. [11], [12] (p. 9 et 35) et [16].  
[15] *J. K. Farrell & G. B. Bachman*, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 1281 (1935).  
[16] *D. Y. Curtin & J. W. Crump*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1922 (1958).  
[17] *M. Schlosser & V. Ladenberger*, *Chem. Ber.* 100, 3877, 3893, 3901 (1967); réf. [11] (*Braude & Coles*).  
[18] *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker*, *J. chem. Soc.* 1952, 1094; *E. F. Pratt & J. F. van de Castle*, *J. org. Chemistry* 26, 2973 (1961).  
[19] *H. B. Henbest*, *J. chem. Soc.* 1951, 1074.  
[20] *G. Ohloff*, *Tetrahedron Letters* 1960, 10.  
[21] *H. Pines & R. H. Kozlowsky*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3776 (1956); *J. Wolinsky, B. Chollar & M. D. Baird*, *ibid.* 84, 2775 (1962).  
[22] *A. I. Scott*, «*Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*», pp. 57–62, Pergamon Press, Frankfurt 1964.  
[23] *R. Fraisse-Julien & C. Frejaville*, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 2095.  
[24] *E. A. Braude & E. S. Waight*, «*Progress in Stereochemistry*», p. 151–153, Butterworths Scientific Publications, London 1954.  
[25] *M. Mousseron-Canet, J. P. Dalle & J. C. Mani*, *Tetrahedron Letters* 1968, 6037.  
[26] *G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler & L. H. Sarett*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 422 (1953).  
[27] *G. Ohloff & G. Uhde*, *Helv.* 53, 531 (1970).  
[28] *H. J. Dauben, Jr., & L. L. McCoy*, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4863 (1959).  
[29] *Y.-R. Naves & A. V. Grampoloff*, *Helv.* 25, 1500 (1942).  
[30] *H. Lindlar*, *Helv.* 35, 446 (1952).

## 58. Contribution à la connaissance des *o*-menthols et des *o*-menthones (carquéjanols et carquéjanones)

2<sup>e</sup> communication

par **Maria-Giulia Ferretti-Alloise, André Jacot-Guillarmod**  
et **Yves-René Naves**

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

(20 II 70)

*Summary.* (+)-Carquejanone and (–)-isocarquejanone have been described by their IR. spectra and configurationally studied by optical rotatory dispersion and circular dichroism (Cotton effect). The application of the octant rule confirms the configurations previously assigned by *Thomas*.

Dans la précédente communication [1], nous avons décrit l'isolement, par chromatographie de vapeurs, des carquéjanols et l'obtention des carquéjanones correspondantes. L'application de la règle d'*Auwers-Skita* nous a permis de distinguer, d'après *d*, *n* et la réfraction moléculaire, la carquéjanone (*trans-o*-menthone) et l'isocarquéjanone