

Nous remercions vivement l'Institut de Chimie organique de l'Université (Directeur: Prof. H. Dahn) qui a mis son spectromètre de RMN. à disposition. Les calculs ont été effectués sur la calculatrice IBM 7040 du Centre de Calcul de l'EPFL. Ce travail bénéficie d'un subside (No 2.579.71) du *Fonds national pour la recherche scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Meybach & J. C. Bünzli, *Helv.* 55, 580 (1972).
- [2] J. C. Bünzli, Thèse No 135, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1971).
- [3] K. Feenan & G. W. A. Fowles, *J. chem. Soc.* 1964, 2842; D. L. Kepert & R. S. Nyholm, *J. chem. Soc.* 1965, 2871.
- [4] A. Meybach & J. C. Bünzli, *Helv.* 54, 2543 (1971).
- [5] K. J. Packer & E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3035 (1963); R. C. Johnson & A. Syamal, *J. inorg. nucl. Chemistry* 33, 2547 (1971).
- [6] A. Meybach, J. C. Bünzli & F. Gnägi, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* 5, 285 (1969).
- [7] A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jones & R. A. Meinzer, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3185 (1966).
- [8] H. M. McConnell, *J. chem. Phys.* 28, 430 (1958).
- [9] Voir par ex. S. W. Benson, «The Foundations of Chemical Kinetics», chap. 12, McGraw Hill, New York 1960.

## 181. Sur l'acylation des méthylfluorènes V<sup>1)</sup> Formylation selon Rieche du méthyl-1-fluorène

par Louis Chardonens et François Noël

Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université de Fribourg

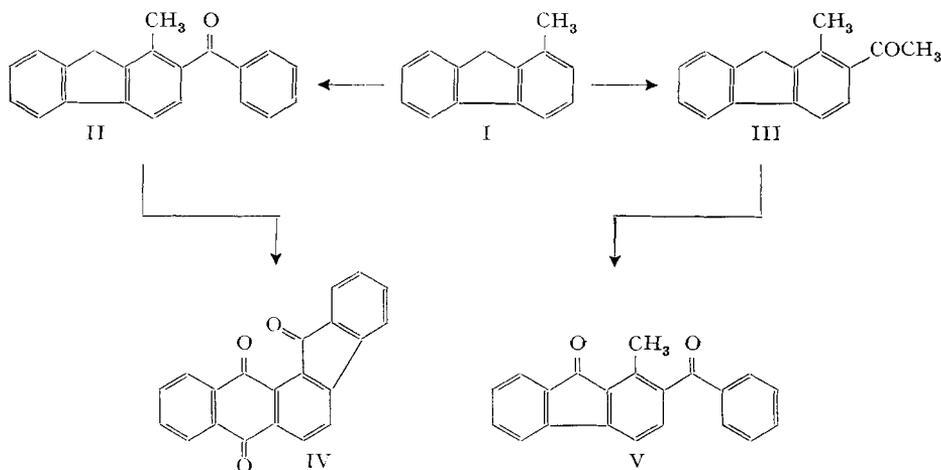
(12 VII 72)

*Summary.* The formylation of 1-methylfluorene according *Rieche* yields 1-methyl-2-fluorene-carbaldehyde, the constitution of which being proved by three independent ways.

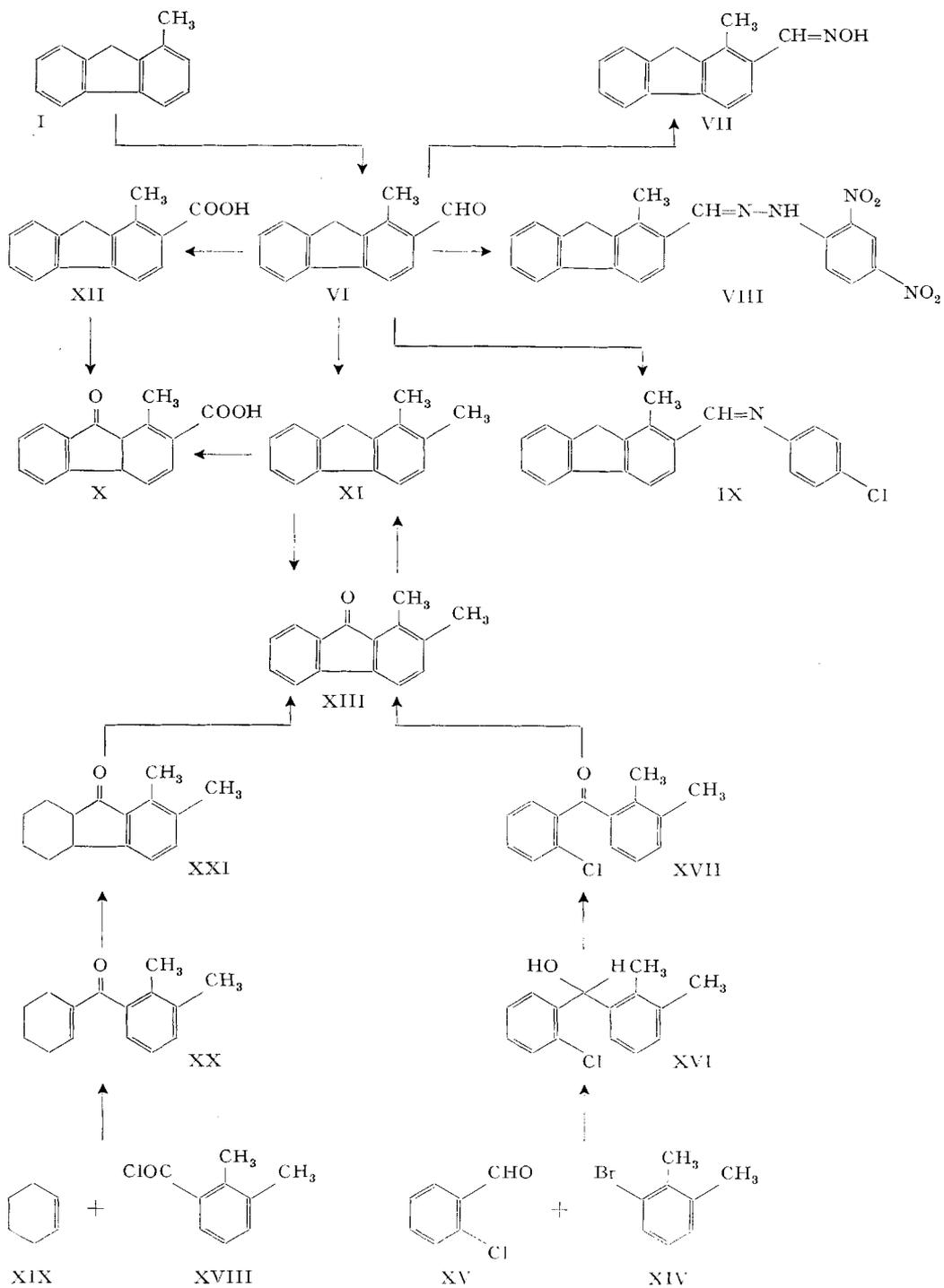
Il a été montré dans la 1<sup>re</sup> communication de cette série [2] que la benzoylation et l'acétylation du méthyl-1-fluorène (I) selon *Friedel-Crafts* se font en position 2 et conduisent donc respectivement au méthyl-1-benzoyl-2-fluorène (II) et au méthyl-1-acétyl-2-fluorène (III). La preuve en a été fournie par la transformation de II, en plusieurs étapes, en trioxo-7,12,13-dihydro-7,12-13H-indéno[2.1-a]anthracène (IV) et par celle de III, en deux étapes, en méthyl-1-benzoyl-2-fluorénone (V), produit d'oxydation de II.

La réaction de formylation selon *Rieche* [3], qui consiste, entre autres, à condenser sur un hydrocarbure aromatique le dichlorométhoxy-1-butane en milieu de chlorure de méthylène (ou de sulfure de carbone) au moyen de tétrachlorure de titane (ou de chlorure d'aluminium) présente des analogies certaines avec la réaction d'acylation selon *Friedel-Crafts* et conduit souvent à des substitutions dans les mêmes positions. Ainsi la formylation du fluorène selon *Rieche* se fait en position 2 [3], comme la benzoylation [4] et l'acétylation [5] selon *Friedel-Crafts* et l'on pourrait citer d'autres exemples [6]. Il devait en être probablement de même pour la formylation du méthyl-1-fluorène et c'est ce que l'expérience a prouvé.

<sup>1)</sup> IV<sup>e</sup> Communication, voir [1].



Le méthyl-1-fluorène (I) s'obtient selon [2] ou, mieux encore, à partir du fluoranthène commercial: l'ozonation de ce dernier donne le fluorénone-carbaldéhyde-1 [7] et la réduction de celui-ci selon *Wolff-Kishner-Huang-Minlon*, le méthyl-1-fluorène. En appliquant à I la réaction de formylation de *Rieche*, au moyen de quantités stoechiométriques d'hydrocarbure et de *n*-butyl-dichlorométhyl-éther, on obtient comme produit unique, avec un rendement de 74% de la théorie, le méthyl-1-fluorène-carbaldéhyde-2 (VI). Son caractère d'aldéhyde est prouvé par son dérivé bisulfite, par son spectre d'absorption IR. qui montre une bande typique à  $1690\text{ cm}^{-1}$ , et par des dérivés fonctionnels: oxime (VII), dinitro-2,4-phénylhydrazone (VIII), *p*-chloro-anile (IX). Sa constitution a été établie de trois manières. Premièrement, sa réduction selon *Wolff-Kishner* conduit à un diméthylfluorène, dont l'oxydation au dichromate de sodium en solution acétique fournit l'acide méthyl-1-fluorénone-carboxylique-2 (X) connu [2], produit d'oxydation du méthyl-1-acétyl-2-fluorène (III), acide qui d'ailleurs s'obtient aussi par oxydation de l'aldéhyde VI au moyen d'oxyde d'argent, suivie d'une oxydation au dichromate. Le produit de formylation du méthyl-1-fluorène est donc bien VI, la réduction de celui-ci donne donc le diméthyl-1,2-fluorène (XI) et l'oxydation de VI par l'oxyde d'argent, l'acide méthyl-1-fluorène-carboxylique-2 (XII). La deuxième preuve de la constitution de VI a été apportée de la manière suivante: en oxydant XI par le permanganate de potassium en milieu de pyridine aqueuse, on obtient la diméthyl-1,2-fluorénone (XIII), F.  $123-124^\circ$ , que l'on synthétise par une voie indépendante. On part du bromo-3-xylène-1,2 (XIV) [8], fait son magnésien et condense celui-ci avec l'*o*-chlorobenzaldéhyde (XV). Le diméthyl-2,3-chloro-2'-benzhydrol (XVI) qui en résulte est oxydé par le dichromate de sodium en diméthyl-2,3-chloro-2'-benzophénone (XVII) qui donne par cyclisation la diméthyl-1,2-fluorénone (XIII). L'identité de ce dernier produit et de celui qui a été obtenu indirectement de VI par réduction suivie d'oxydation est établie par les critères usuels. Une divergence entre nos résultats et les données de la littérature subsistait toutefois. La diméthyl-1,2-fluorénone a été décrite par *Bergmann & Ikan* [9] comme un liquide d'Eb.  $127-130^\circ/0,7\text{ Torr}$ , réductible en un diméthylfluorène liquide également. Nous avons répété soigneusement leur synthèse. Pour les deux premières



étapes, c'est-à-dire la condensation du chlorure de l'acide diméthyl-2,3-benzoïque (XVIII) sur le cyclohexène (XIX) et la cyclisation du produit de condensation XX au moyen d'acide phosphorique et d'acide formique en diméthyl-hexahydrofluorénone XXI, nous ne pouvons que confirmer leurs résultats. L'étape suivante, soit l'aromatization de XXI en diméthyl-1,2-fluorénone (XIII) a été conduite d'après leurs indications, avec l'unique modification d'une distillation sous vide du produit brut de la réaction au lieu d'une extraction au benzène suivie d'une chromatographie. Cette distillation nous a donné un liquide se solidifiant au refroidissement en une masse cristalline que l'on purifie finalement par cristallisation dans l'alcool: le produit, de couleur jaune, F. 123-124°, s'est révélé identique à ceux, de même F., obtenus par les deux autres voies, ce qui constitue la troisième preuve de la constitution de VI. Les trois échantillons de diméthyl-1,2-fluorène obtenus par réduction soit de l'aldéhyde VI, soit de la diméthylfluorénone préparée à partir du bromo-3-xylène-1,2 et de l'*o*-chlorobenzaldéhyde, soit enfin de la cétone synthétisée suivant *Bergmann & Ikan*, se sont révélés eux aussi identiques (F., F. du mélange, fluorescence, spectres UV. et IR.).

### Partie expérimentale

Les F. jusqu'à 300° (appareil de *Tottoli*) sont corrigés. Les analyses ont été faites par le Dr *K. Eder*, laboratoire microchimique de l'Ecole de Chimie, Université de Genève.

*Méthyl-1-fluorène (I)*. - Dans 300 ml de diéthylèneglycol pur on dissout à chaud 10,4 g (0,05 mole) de fluorénone-carbaldéhyde-1 préparé par ozonation du fluoranthène [7], ajoute 22 g de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O à 98-100%, chauffe à ébullition, ajoute à la solution légèrement refroidie, par petites portions, 22 g de KOH et chauffe 6 h à reflux. On verse sur 1 kg de glace pilée additionné de 50 ml de HCl conc., essore le précipité, lave, sèche et distille sous vide: Eb. 165-167°/10 Torr, F. 84-85° (litt. [2]: F. 85-86°). Rdt. global rapporté au fluoranthène mis en œuvre: 60% de la théorie.

*Méthyl-1-fluorène-carbaldéhyde-2 (VI)*. - Dans un ballon tricol de 100 ml, avec agitateur, réfrigérant et entonnoir à robinet, on dissout 3,6 g (0,02 mole) de I dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, refroidit à 0° et, en maintenant à 0°, introduit goutte à goutte, tout en agitant, 7,6 g (0,04 mole) de TiCl<sub>4</sub> fraîchement distillé. A la solution rouge brun on ajoute alors par petites portions, en 2 min., 3,2 g (0,02 mole) de dichlorométhoxy-1-butane [3]; la solution devient vert foncé, du HCl gazeux se dégage; on agite encore 20 min. à 0°, 1 h à température ordinaire et chauffe finalement 20 min. à reflux sur le bain-marie. On verse le mélange sur de la glace additionnée de HCl conc., sépare la phase organique, la lave à l'eau puis avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub>, derechef à l'eau, sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, distille le solvant sous pression réduite, dissout le résidu dans 10 ml d'éther et agite la solution étherée 12 h avec la solution de 25 g de NaHSO<sub>3</sub> dans 50 ml d'eau. Le composé d'addition est essoré, lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séché sur CaCl<sub>2</sub>: 4,8 g (77%). On le décompose en le chauffant 2 min. avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub>, essore l'aldéhyde libéré et sèche au dessiccateur: 3,1 g, F. 78-82°; rdt. global: 74%. On purifie le produit par deux cristallisations dans l'alcool (noir animal): aiguilles incolores, F. 87-88°, solubles dans les solvants organiques usuels. La solution dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. est jaune vert avec fluorescence verte en lumière UV. Spectre UV. (cyclohexane, 3 · 10<sup>-5</sup> M, λ en nm, log<sub>e</sub> entre parenthèses, e = épaisseur): maximums: 234 (3,93), 244 (3,75), 290 e (4,38), 297 e (4,43), 303 (4,48), 310 (4,47), 316 (4,60); minimums: 232 (3,91), 241 (3,70), 252 (3,51), 307 (4,44), 313 (4,45). Spectre IR. (KBr): bandes principales à 1690 (CHO), 1410, 1244, 840, 765, 735, 694 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208,26) Calc. C 86,51 H 5,81% Tr. C 86,42 H 5,87%

*Oxime (VII)*. - On dissout 0,7 g de NH<sub>2</sub>OH · HCl dans 2 ml d'eau, ajoute 2 ml de NaOH à 10%, puis la solution de 0,2 g de VI dans 5 ml d'alcool et chauffe 15 min. à reflux. On refroidit à 0°, essore le précipité, lave à l'eau et sèche sur CaCl<sub>2</sub>: 0,15 g. F. 198-202° (déc.). Après une cristallisation dans l'alcool, aiguilles incolores, F. 204-206° (déc.).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO (223,28) Calc. C 80,67 H 5,87 N 6,27% Tr. C 80,85 H 5,84 N 6,22%

*Dinitro-2,4-phénylhydrazone (VIII)*. – On dissout 0,5 g de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans le mélange de 8 ml d'alcool et 1 ml de HCl conc., ajoute 0,2 g de VI, chauffe 2 min. à ébullition, refroidit, essore le précipité que l'on cristallise dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$ : 0,25 g d'aiguilles rouges, F. 269 à 271° (déc.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (338,38) Calc. C 64,95 H 4,15 N 14,43% Tr. C 64,81 H 4,14 N 14,36%

*p-Chloro-anile (IX)*. – On chauffe 20 min. à reflux le mélange de 0,2 g de VI, 0,25 g de *p*-chloro-aniline et 5 ml d'alcool, refroidit, essore le précipité cristallin et sèche: 0,3 g, F. 181–185°. Après cristallisations dans l'alcool, aiguilles jaune pâle, F. 188–189°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClN}$  Calc. C 79,36 H 5,07 Cl 11,16 N 4,41%  
(317,82) Tr. ,, 79,43 ,, 5,02 ,, 11,03 ,, 4,50%

*Diméthyl-1,2-fluorène (XI)*. – On dissout à chaud 2,1 g ( $\approx 0,01$  mole) de VI dans 40 ml de diéthylèneglycol pur, ajoute 3 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  à 98–100%, chauffe à ébullition, refroidit légèrement, introduit peu à peu 2,2 g de KOH et chauffe lentement jusqu'au reflux que l'on maintient 5 h. La solution incolore refroidie est versée dans 200 ml d'eau additionnés de 5 ml de HCl conc., le précipité est essoré, lavé à l'eau et séché sur  $\text{CaCl}_2$ : 1,92 g ( $\approx 100\%$ ). F. 119–121°. Après cristallisation dans l'alcool, feuillets incolores (fluorescence bleue en lumière UV.), F. 125–126°, solubles dans l'éther, l'acétone, le benzène, à chaud dans l'alcool, difficilement solubles, même à chaud, dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc., qui se colore peu à peu en bleu. Spectre UV. (cf. VI): maximums: 258e (4,26), 263e (4,31), 267 (4,35), 273e (4,22), 279 (4,14), 291 (3,77), 296 (3,70), 302 (3,91); minimums: 234 (3,52), 277 (4,13), 287 (3,70), 294 (3,68), 298 (3,62). Ce spectre est presque identique à celui du méthyl-1-éthyl-2-fluorène: cf. [2]. Spectre IR. de XI (KBr): 1448, 1410, 1300, 1155, 1018, 943, 830, 758, 730  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$  (194,28) Calc. C 92,74 H 7,26% Tr. C 92,66 H 7,32%

*Acide méthyl-1-fluorène-carboxylique-2 (XII)*. – L'oxydation ménagée de l'aldéhyde VI en acide correspondant XII, en milieu d'alcool dilué, par l'oxyde d'argent fraîchement précipité ne nous a pas réussi. En revanche, la méthode de *Pettit & Piatak* [10] donne de bons résultats. Dans un ballon à deux cols avec réfrigérant et entonnoir à robinet on met en suspension 0,75 g de VI dans la solution de 1,44 g ( $\approx 20\%$  d'excès) de  $\text{AgNO}_3$  dans 15 ml d'eau, chauffe à ébullition et fait s'écouler rapidement la solution de 0,7 g de NaOH dans 15 ml d'eau. On chauffe encore 1 h à reflux, filtre à chaud de l'oxyde d'argent et de l'argent métallique formés, acidifie le filtrat par HCl conc., dilue avec 300 ml d'eau et chauffe quelques min. à ébullition. Après refroidissement, le précipité est essoré et séché à 110°: 0,625 g (77%), F. 244–248°. Le produit est entièrement soluble dans NaOH dil.; on le purifie par sublimation à 215–220°/0,01 Torr, suivie de cristallisation dans l'alcool faiblement dilué. Feuillets incolores brillants, F. 251–253°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224,26) Calc. C 80,34 H 5,39% Tr. C 80,51 H 5,40%

*Acide méthyl-1-fluorène-carboxylique-2 (X)*. – a) *Par oxydation de XII*: A la solution bouillante de 0,45 g de XII dans 25 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  on ajoute par petites portions 1 g (2 à 3 fois la quantité calculée) de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , maintient 2 h au reflux, refroidit et verse dans 100 ml d'eau glacée. Après une nuit, on essore le précipité, lave à l'eau et sèche à 110°: 0,296 g (62%) d'un produit jaune qu'on purifie par sublimation à 200–205°/0,05 Torr, suivie de cristallisation dans l'alcool légèrement dilué. Petites aiguilles jaunes, F. 230–232°.

b) *Par oxydation de XI*: On dissout 1 g de XI dans 30 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , chauffe à 80°, ajoute en 4 portions 3,7 g (50% d'excès) de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et chauffe progressivement jusqu'au reflux que l'on maintient 2 h. On verse la solution un peu refroidie dans 200 ml d'eau chaude, laisse reposer quelques heures, essore le précipité et sèche sur  $\text{CaCl}_2$ : 0,55 g (45%) de produit jaune, F. 225–228°, entièrement soluble dans NaOH dil. Après deux cristallisations dans l'alcool (noir animal), F. 230–232°. Les deux échantillons sont identiques (F. et F. du mélange), identiques aussi au produit, de même F., obtenu par oxydation du méthyl-1-acétyl-2-fluorène (III) [2].

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (238,25) Calc. C 75,62 H 4,23% Tr. C 75,50 H 4,45%

*Diméthyl-1,2-fluorène (XIII)*. – On dissout 0,2 g de XI dans 40 ml de pyridine pure, ajoute 0,4 g de  $\text{KMnO}_4$  et 20 ml de NaOH à 10%. La quantité d'oxydant est environ double de celle que l'on calcule pour l'oxydation du groupe méthylénique en carbonyle, des essais séparés ayant montré qu'ainsi le rendement était meilleur. On chauffe 1 h à reflux, filtre et acidule le filtrat

par HCl dil. Le précipité est mis à digérer avec NaOH dil., le résidu, essoré, lavé et séché sur CaCl<sub>2</sub>: 165 mg (77%), F. 114–118°. Après une cristallisation dans l'alcool, belles aiguilles jaunes, F. 123–124°, solubles en brun dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. avec fluorescence verte en lumière UV.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208,26) Calc. C 86,51 H 5,81% Tr. C 86,49 H 5,84%

*Diméthyl-2,3-chloro-2'-benzhydryl (XVI)*. – Dans un ballon tricol de 500 ml avec agitateur, réfrigérant surmonté d'un tube à CaCl<sub>2</sub> et entonnoir à robinet, on introduit 2,25 g de Mg (*Merck*) et un cristal d'iode, fait s'écouler rapidement 20 ml d'une solution de 17 g de bromo-3-xylène-1,2 (XIV) [8] dans 80 ml d'éther absolu, chauffe au bain-marie jusqu'à amorçage de la réaction, introduit ensuite le reste de la solution étherée goutte à goutte de manière à entretenir un léger reflux et chauffe encore 1 h au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute lentement la solution de 13 g d'*o*-chlorobenzaldéhyde (XV) dans 100 ml d'éther absolu en réglant le débit de manière à maintenir un léger reflux et chauffe finalement 1 h au bain-marie. On refroidit à 0°, ajoute peu à peu, tout en agitant, une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl glacée, sépare la couche étherée, la lave avec une solution de NaHSO<sub>3</sub> à 30%, puis avec une solution saturée de NaHCO<sub>3</sub> et à l'eau, sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, distille l'éther, reprend le résidu huileux par de l'éther de pétrole, filtre la solution sur une colonne de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concentre le filtrat à petit volume et abandonne à la cristallisation: 5,4 g (23,8%) d'aiguilles incolores, F. 73–75°. Après une cristallisation dans l'éther de pétrole (Eb. 40–60°), F. 75–76°.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClO (246,74) Calc. C 73,02 H 6,13 Cl 14,37% Tr. C 73,13 H 6,20 Cl 14,21%

*Diméthyl-2,3-chloro-2'-benzophénone (XVII)*. – A la solution, chauffée à 50°, de 5,4 g de XVI dans 100 ml de CH<sub>3</sub>COOH on ajoute par petites portions 2,7 g (≈ 20% d'excès) de Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2 H<sub>2</sub>O, chauffe 1 h à 80°, refroidit, verse le mélange sur la glace et laisse reposer une nuit. L'huile initialement formée se prend en une masse cristalline que l'on sépare, triture d'abord avec HCl dil., puis avec de l'eau et sèche au dessiccateur sous vide: 4,95 g (92,4%), F. 61–63°. Pour l'analyse, on cristallise le produit dans l'éther de pétrole (Eb. 40–60°). Aiguilles incolores, F. 64,5–65,5°.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ClO (244,73) Calc. C 73,62 H 5,35 Cl 14,49% Tr. C 73,63 H 5,49 Cl 14,63%

*Diméthyl-1,2-fluorénone (XIII)*. – a) *Par cyclisation de XVII*: Dans un autoclave rotatif en acier inoxydable on chauffe dans une éprouvette de verre, 6 h à 238–240°, le mélange de 4,9 g (0,02 mole) de XVII, 30 ml de quinoléine, 0,7 g de poudre de fer et la solution de 4 g de NaOH dans 25 ml d'eau. Après refroidissement, on verse le mélange dans 200 ml d'eau additionnés de 35 ml de HCl conc., extrait à l'éther (3 portions de 50 ml), lave la solution étherée avec KOH dil., HCl dil. et à l'eau, sèche sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, distille l'éther et finalement le résidu sous vide au bain de métal: huile jaune qui se solidifie par trituration avec de l'éther de pétrole: 2,75 g (66%), F. 109 à 116°. Après deux cristallisations dans l'alcool, aiguilles jaunes, F. 123–124°.

b) *Par aromatisation de la diméthyl-1,2-hexahydro-4b,5,6,7,8,8a-fluorénone (XXI)*: Ce produit a été préparé d'après *Bergmann & Ikan* [9]: Eb. 120–125°/0,07 Torr (litt. [9]: Eb. 122–123°/0,15 Torr). L'aromatisation de XXI par chauffage avec du soufre se fait aussi suivant les indications, un peu modifiées, des mêmes auteurs. On chauffe au bain de métal 5 h à 250° le mélange de 10,7 g (0,05 mole) de XXI et 5,35 g de soufre et soumet ensuite le produit de réaction directement à une distillation sous pression réduite: à 200–205°/11 Torr passe une huile qui se solidifie au refroidissement: 4,7 g (45%). Après deux cristallisations dans l'alcool (noir animal), aiguilles jaunes, F. 123 à 124°.

Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques (F. et F. du mélange), identiques aussi à celui, décrit plus haut, obtenu par oxydation de XI au moyen de KMnO<sub>4</sub> en solution de pyridine aqueuse.

*Diméthyl-1,2-fluorène (XI)*. – La réduction de XIII en XI se fait à peu près comme celle de l'aldéhyde VI. On dissout à chaud 1 g de XIII, obtenu par l'une quelconque des trois méthodes indiquées, dans 40 ml de diéthylèneglycol pur, ajoute 1,5 ml de N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, chauffe à ébullition et, après avoir laissé refroidir un peu, ajoute par portions 1 g de KOH et chauffe 6 h à reflux. Le traitement ultérieur se fait comme pour la réduction de VI. On obtient 750 mg (80%) de produit brut, F. 114–119°. Après deux cristallisations dans l'alcool (noir animal), feuillets incolores brillants, F. 125–126°. Les trois échantillons ainsi obtenus sont identiques: analyse, F. et F. des mélanges, fluorescence bleue en lumière UV., solubilités, spectres UV. et IR. superposables.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens, R. Dousse & E. Horváth, *Helv.* 53, 1083 (1970).  
[2] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv.* 50, 321 (1967).  
[3] A. Rieche, H. Gross & E. Höft, *Chem. Ber.* 93, 88 (1960).  
[4] M. Fortner, *Mh. Chem.* 25, 443 (1904).  
[5] W. E. Bachmann & J. C. Sheehan, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2687 (1940).  
[6] J. P. Hoeffinger, P. Jacquignon & N. P. Bun-Hoi, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 974.  
[7] R. H. Callighan, M. F. Tarker & M. H. Wilt, *J. org. Chemistry* 25, 820 (1960).  
[8] G. M. Badger, J. W. Cook & F. Goulden, *J. chem. Soc.* 1940, 16.  
[9] E. D. Bergmann & R. Ihan, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5803 (1958).  
[10] G. R. Pettit & D. M. Piatak, *J. org. Chemistry* 25, 721 (1960).

## 182. Über das Aroma der gelben Passionsfrucht (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*)

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von M. Winter und R. Klöti

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

(17. 7. 72)

*Summary.* A concentrate of the volatile flavor of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) has been prepared. Investigation by gas liquid chromatography and mass spectrometry led to the identification of 165 compounds, 161 of which were not previously found in passion fruit. Some of these substances are new naturally occurring flavor compounds.

Im flüchtigen, wasserunlöslichen Öl der gelben Passionsfrucht aus Hawaii wurden bis jetzt nur vier Ester identifiziert (*n*-Hexylcaproat, *n*-Hexylbutyrat, Äthylcaproat und Äthylbutyrat), die nach Angaben der Autoren [1] [2] [3] 95% des Fruchtoles ausmachen sollen.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung benutzten wir kommerziellen, garantiert reinen Fruchtsaft der gelben Passionsfrucht (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) ebenfalls hawaiischer Herkunft<sup>2)</sup>. Abtrennung des Aromas erfolgte in dem von uns früher beschriebenen Dünnschichtverdampfer [4]. Das in einer Ausbeute von 14–18% anfallende wässrige Aromadestillat wurde mit Äthylchlorid erschöpfend extrahiert. Sorgfältiges Einengen der Extrakte ergab ein hellgelbes Öl (Ausbeute 0,0012%), das nach Wiederverdünnen auf die Ausgangskonzentration das charakteristische Aroma des Fruchtsaftes aufwies.

Die durchgeführte analytische Auftrennung dieses Öls (Aromakonzentrat) ist im folgenden Schema zusammengestellt.

*Allgemeines Analysenverfahren:* Vortrennen des sehr komplizierten Gemisches nach verschiedenen Methoden; anschliessend Auftrennung der Unterfraktionen auf hochleistungsfähigen Glaskapillarsäulen<sup>3)</sup>, die im Identifizierungsschritt mit einem Massenspektrometer gekoppelt wurden.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Lieferant: *Nationwide of Chicago*, Food Brokers, Inc., 1400 Winston Plaza, Melrose Park, Ill., USA.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Prof. K. Grob, GC.-Laboratorium der Universität Zürich, für wertvolle Ratschläge. Zum erfolgreichen Arbeiten mit Glaskapillarsäulen möchten wir auf die Arbeiten von K. Grob und G. Grob [8] [9] sowie K. Grob und H. J. Jaeggi [10] hinweisen.