

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPOSES SESQUITERPENIQUES—IV

ETUDE DE LA STRUCTURE DU CAROTOL, ALCOOL $C_{15}H_{26}O$ DE L'ESSENCE DE *DAUCUS CAROTA**

G. CHIURDOGLU et M. DESCAMPS

Université Libre de Bruxelles (Belgique). Faculté des Sciences,
Service de Chimie Générale II, Ave, F.D. Roosevelt

(Received 30 July 1959)

Résumé—La structure du carotol, alcool tertiaire monoéthylénique sesquiterpénique $C_{15}H_{26}O$ de l'essence de graines de *Daucus Carota*, a été déterminée conjointement par des méthodes chimiques et par spectroscopie infra-rouge.

Cette étude montre que la formule décalanique ci-après, proposée par Sorm et Urbanek, en 1948, est erronée. *Le carotol est en fait le Δ^2 -3,10-diméthyl-6-isopropylbicyclo-(0,3,5)-décen-6-ol (I)*.

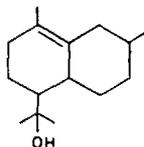
Abstract—The structure of carotol, the sesquiterpenoid monoethylenic tertiary alcohol $C_{15}H_{26}O$, extracted from the essential oil of *Daucus Carota*, has been determined using both chemical methods and infra-red spectroscopy.

This study shows that the decalanic formula proposed in 1948 by Sorm and Urbanek is erroneous. *Carotol is in fact Δ^2 -3,10-dimethyl-6-isopropylbicyclo-(0,3,5)-decen-6-ol (I)*.



LE carotol est un alcool tertiaire monoéthylénique sesquiterpénique de formule brute $C_{15}H_{26}O$. Il a été isolé pour la première fois en 1925 par Asahina et Tsukamoto¹ à partir de l'essence de graines de *Daucus Carota*.[†] Depuis lors, le carotol a été décelé dans plusieurs végétaux, tel *Seseli tortuosum*,^{2†} tous des ombellifères. Il semble, donc, être caractéristique de cette famille.

L'étude du carotol a été abordée par Asahina et poursuivie par Palfray et Lepesqueur.³ Il faut cependant attendre 1948 pour voir Sorm et Urbanek⁴ proposer pour le carotol la formule ci-après, au squelette nouveau dans la série des sesquiterpènes.



* Précédente communication: *Tetrahedron* 4, 1 (1958).

† Cette essence contient une trentaine de pourcents de carotol.

¹ Y. Asahina et J. Tsukamoto, *J. Pharm. Soc. Japan* 525, 1 (1925); *Ibid.* 525, 961 (1925).

² R. Salgues, *C.R. Acad. Sci., Paris* 241, 677 (1955).

³ L. Palfray, A. M. Lepesqueur, *C.R. Acad. Sci., Paris* 198, 1365 (1934).

⁴ F. Sorm et L. Urbanek, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.* 13, 49 (1948); *Ibid.* 13, 420 (1948).

Sorm et Urbanek ont pratiqué un nombre d'expériences très limité et la structure qu'ils attribuent au carotol repose, essentiellement, sur leur interprétation des résultats d'une déshydrogénation de cet alcool: obtention du 1,7-diméthyl-4-isopropyl-naphtalène.*

Cette interprétation est assez inattendue car, à côté de ce naphtalénique, le déshydrogénat renferme une fraction azulénique non identifiée. Or, une étude approfondie de la littérature sur les données de la déshydrogénation permet de tirer une règle suivant laquelle la présence, dans un déshydrogénat, d'un azulénique, même accompagné d'un naphtalénique, est le reflet d'une structure hydroazulénique du sesquiterpène de départ. Un sesquiterpène de structure décalanique ne donne qu'un naphtalénique.

La formule proposée par Sorm pour le carotol, est donc sujette à caution.

ETUDE DE LA STRUCTURE DU CAROTOL ALCOOL SESQUITERPENIQUE $C_{15}H_{26}O$ DE L'ESSENCE DE DAUCUS CAROTA

I. Carotol et ses dérivés

1. Source et séparation du carotol

L'huile essentielle brute que nous avons traitée pour en extraire le carotol est de même provenance que celle utilisée par Sorm et Urbanek. C'est une essence de graines de *Daucus Carota* pratiquement débarrassée de monoterpènes et présentant les constantes physiques suivantes (entre parenthèses les données de Sorm et Urbanek⁴):

$$d_4^{20} = 0,9539 (0,9511); \quad n_D^{20} = 1,4890 (-)$$

$$[\alpha]_D^{20} = +2^{\circ}46 (+1^{\circ}2)$$

Le carotol, seul alcool sesquiterpénique de l'huile, étant présent en quantité importante (25%), sa séparation, par distillation fractionnée, n'offre pas de difficultés. Une partie du distillat a été ensuite soumise à une purification par chromatographie, ceci afin d'obtenir un échantillon très pur de carotol en vue d'en relever le spectre et les constantes. Le carotol est une substance huileuse, très légèrement colorée en jaune. Une trace de cette substance étendue sur la peau ou sur papier filtre laisse une odeur agréable et fraîche de carotte.

2. Constantes physiques du carotol et de ses dérivés caractéristiques

L'identité de notre échantillon de carotol avec ceux étudiés par Sorm⁴ et par Vanderlinden⁵ s'établit par comparaison des valeurs de ses constantes et des points de fusion des dérivés solides caractéristiques: daucol (II) et carotanetriol (III). Ceux-ci s'obtiennent respectivement par époxydation et par hydroxylation de la double liaison du carotol.

3. Carotane (IV)⁶

En présence du noir de platine, le carotol absorbe à la température du laboratoire, deux moles d'hydrogène pour donner le carotane (IV).

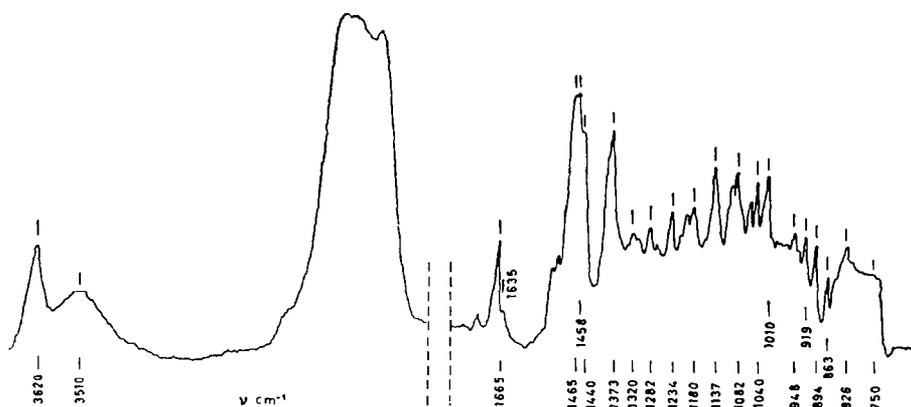
La réduction de la double liaison du carotol s'accompagne donc de l'hydrogénolyse

* Notons, en passant, que ce naphtalénique est isolé également des déshydrogénats de l'acorone et d'un dérivé laserpitinique: le lasérol.

⁶ F. Vanderlinden, Dissertation, Université Libre de Bruxelles (1957).

TABLEAU I. CONSTANTES PHYSIQUES DU CAROTOL (I) DU DAUCOL (II) ET DU CAROTANETRIOL (III)

Carotol (I)				Daucol (II)	Carotane-triol (III)	Auteurs	
Eb. ₀₋₃	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	F	F		
	0.9660	1.4987	+28°		118°	142°	Asahina et Tsukamoto ¹ Palfray et Lepesqueur ²
	0.960	1.498	+27°				
97°-98°	0.9660	1.4985	+29°6	67.48	118°	142°	Sorm et Urbanek ⁴
97°-97,5°	0.9661	1.4987	+29°4	67.50	118°	141° ⁵	Salgues ³
	0.9660	1.4985	+29°6	67.45	118°	142°	Vanderlinden ⁵ Ce travail

FIG. 1. Spectre du carotol (0,681 g + 2 ml CCl₄) Spectrogr. Hilger H 800, prisme NaCl, cell. ép. 0,01 cm. Fente 0,36 à 1000 cm⁻¹; progrm 30, ampl 4, supress 25; came R₂; vitesse 45.

de l'hydroxyle tertiaire. De telles réductions sont bien connues pour les cyclanols tertiaires⁶ et même secondaires.⁷

Constantes du carotane (IV) (Entre parenthèses les valeurs indiquées par Sorm).

$$d_4^{20} = 0,8714 (0,8704); \quad n_D^{20} = 1,4739 (1,4733);$$

$$RM_D \text{ obs} = 67,06; \quad RM_D \text{ calc} = 67,10.$$

La comparaison des valeurs des constantes et des spectres I.R. de notre échantillon de carotane et de celui de Sorm et coll.⁸ montre leur quasi-identité. Seules varient les intensités des bandes d'absorption. On trouvera dans⁵ la comparaison graphique de ces spectres.

⁶ G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **44**, 527 (1935); *Ibid.* **50**, 31 (1941).

⁷ H. E. Ungnade, *J. Org. Chem.* **12**, 361 (1947).

⁸ J. Pliva, V. Herout, B. Sneider et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **18**, 500 (1953).

II. *Squelette du carotol. Hypothèse structurale*

1. *Déshydrogénation*

Plutôt que d'effectuer cette réaction sur charbon palladié, conditions favorables aux transpositions, nous avons choisi le sélénium comme agent de déshydrogénation. Ce dernier agit efficacement et rapidement déjà à 280°.

Il nous a paru, en outre, préférable de déshydrater au préalable le carotol dans des conditions douces. Traitant ce produit de déshydratation—le carotolène (VIII)—durant deux heures à 280°, par son poids de sélénium, nous avons obtenu un déshydrogénat dont nous avons séparé un produit azulénique avec un rendement de 6,3%. Il ne s'est pas formé de quantités décelables du naphthalénique isolé et identifié précédemment par Sorm et Urbanek.

2. *Azulénique (V)*

Le trinitrobenzénate* de cet azulénique purifié par cristallisation dans l'éthanol se présente sous forme d'aiguilles "violet-noir".



3. *Transposition: azulénique V—naphthalénique VI*

Nous n'avons pas observé de modification notable du rendement en azulénique en augmentant la durée de déshydrogénation: 6,3% pour deux heures, 7,1% pour quatre heures.

Par contre, lorsque cette durée est portée à neuf heures, le rendement tombe à 2%. De plus, la pureté de l'azulénique s'altère sensiblement. Des traces d'un autre, ou d'autres, azuléniques apparaissent au fur et à mesure que le traitement se prolonge, alors que nos expériences montrent qu'en même temps la concentration en naphthalénique de Sorm—1,7-diméthyl-4-isopropyl-naphthalène (VI)—croît.

En effet, seul le déshydrogénat provenant d'un traitement d'une durée de neuf heures, fournit ce naphthalénique, par précipitation de son complexe trinitrobenzénique $F = 132^{\circ}\text{--}133^{\circ}$.

Ceci suggère que le naphthalénique (VI) est le produit de transposition de l'azulénique (V).

Tenant compte de la règle énoncée plus haut, nous pouvons formuler une hypothèse de travail selon laquelle le carotol posséderait une structure hydroazulénique.

Cette hypothèse a déjà, été avancée dans ce laboratoire par Vanderlinden.⁵

4. *Nature de l'azulénique V. 1,7-diméthyl-4-isopropylazulène*

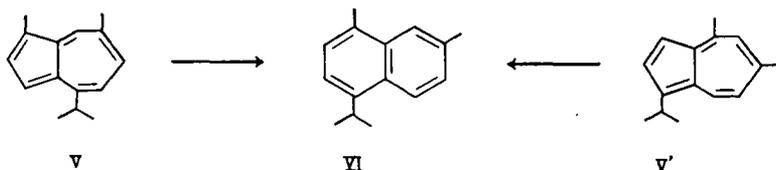
L'azulénique obtenu: T.N.B., $F = 148^{\circ}\text{--}149^{\circ}$, est différent de ceux déjà connus. Ceci est montré par les épreuves de mélange de T.N.B. de notre azulénique avec des échantillons authentiques de T.N.B. de S-guaiazulène, de T.N.B. de Se-guaiazulène et de T.N.B. de vétivazulène.

Tout ce que l'on sait de l'azulénique V, dérivant du carotol, est qu'il doit pouvoir fournir, par transposition rétropinacologique de Plattner,⁹ le 1,7-diméthyl-4-isopropyl-naphthalène.

Seuls deux azuléniques peuvent donner lieu à une telle transposition: le 1,7-diméthyl-4-isopropylazulène (V) et le 4,6-diméthyl-1-isopropylazulène (V').

* Le complexe trinitrobenzénique sera désigné dorénavant par T.N.B.

⁹ A. S. Pfau et Pl. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **19**, 858 (1936).



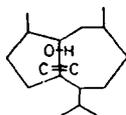
L'étude du spectre visible et l'application conjointe de la règle de Plattner¹⁰ permettent le calcul de tels spectres pour V et V' et, partant, le choix (Tableau 2), parmi ces deux structures, de celle appartenant à l'azulénique (V) du carotol. C'est le 1,7-diméthyl-4-isopropylazulène.

TABLEAU 2. COMPARAISON DES SPECTRES VISIBLES, CALCULES ET OBSERVES

Azulénique	Longueurs d'ondes (m μ)						
Azulène	699	667	632	667	578	557	535
Azulénique V du carotol (obs)	740	700	668	640	615	590	568
1,7-diméthyl-4-isopropylazulène (V) (spectre calculé)	735	703	668	643	614	593	571
4,6-diméthyl-1-isopropylazulène (V') (spectre calculé)	705	673	638	613	584	563	541

5. Conclusions

Notre hypothèse de travail se précise: *le carotol serait un dérivé ènehydroxylique du 3,10-diméthyl-6-isopropylbicyclo-(0,3,5)-décane.*



Une telle structure—et ce qui suit a pour but d'en montrer la pertinence et d'en préciser les détails—serait d'un type nouveau dans la série des sesquiterpènes de la famille hydroazulénique.

III. Emplacement du groupement hydroxyle dans le carotol

1. Examen du carotolène (VIII) et du dihydrocarotolène (IX)

Dans leur étude, Sorm et Urbanek ont montré que la fonction alcoolique est tertiaire et liée au groupement isopropyle. Des deux positions possibles du groupement hydroxylique: au pied ou dans le creux de l'isopropyle, les auteurs ont choisi la deuxième, l'exocyclique.

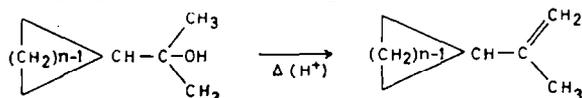
Nous avons examiné les systèmes éthyléniques provenant de la déshydratation du carotol (I) et du dihydrocarotol (VII)

Dihydrocarotol (VII) $d_4^{20} = 0,9440$; $n_D^{20} = 1,4856$; $[\alpha]_D^{20} = +3^{\circ}.0$ (Sorm: $+3^{\circ}1$); RM_D obs = 68,15; RM_D calc = 68,59.

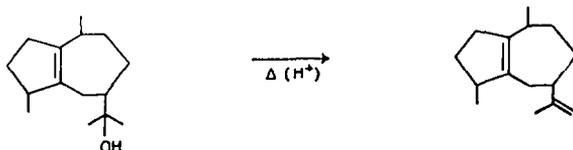
¹⁰ Pl. A. Plattner et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **30**, 910 (1947); *Ibid.* **24**, 283E (1941).

Ces alcools ont été traités par une trace d'acide sulfurique et les oléfines correspondantes, carotolène (VIII) et dihydrocarotolène (IX), distillées, sous pression réduite, au fur et à mesure de leur formation.

Chiurdoglu et Van Walle¹¹ ont montré que, déshydratés de cette manière, les (1-hydroxy-1-méthyl-éthyl)-cyclanes fournissent soit exclusivement, soit en quantité prépondérante les isopropénylcyclanes correspondants.



Nous avons pu vérifier cette observation sur un cas plus proche du nôtre, celui du guaiol. Traité comme ci-dessous, celui-ci fournit presque exclusivement le guaiène.



Les oléfines VIII et IX, obtenues de la sorte, présentent les caractéristiques suivantes: *Carotolène* (VIII) $Eb_2 = 83^\circ-84^\circ$; $d_4^{20} = 0.8987$; $n_D^{20} = 1.4993$; $[\alpha]_D^{20} = +20.01$; RM_D obs = 66,12; RM_D calc = 66,13*

Dihydrocarotolène (IX) $C_{15}H_{28}$ $Eb_{0,8} = 58^\circ-60^\circ$; $d_4^{20} = 0,8776$; $n_D^{20} = 1.4810$; RM_D obs = 66.83; RM_D calc = 66.60; $[\alpha]_D^{20} = -1.41 \pm 0.56$ ($CHCl_3$; $c = 3.335$).

Pas plus dans le spectre I.R. du carotolène que dans celui du dihydrocarotolène, on ne trouve, parmi les bandes d'absorption provenant des doubles liaisons, celles dues aux liaisons méthyléniques $>C=CH_2$: $\nu_{C=C}$, 1640; $\delta(C-H)$, 890, 2 δ , 1780 cm^{-1} . L'absence de ces dernières traduit la position cyclique, au pied de l'isopropyle, du groupement hydroxyle. Cette conclusion est corroborée par l'observation faite en I.3, ayant trait à la facilité relative avec laquelle ce groupement s'hydrogénéolyse au cours de la réduction catalytique du carotol.

2. Ozonolyse du dihydrocarotolène IX dicétone X

Un échantillon du dihydrocarotolène (IX), obtenu par traitement au bisulfate de potassium de VII, a été ozonolysé à -60° dans l'éther de pétrole. Après avoir décomposé l'ozonide par du zinc en solution acétique, on obtient, avec un rendement de 30%, un dérivé $C_{15}H_{26}O_2$. Celui-ci est une dicétone car, d'une part, il ne réagit pas avec l'eau oxygénée et, d'autre part, il donne une bis-semicarbazone. Celle-ci est amorphe et fond entre 125° et 130° .

Dicétone X. $C_{15}H_{26}O_2$. $Eb_{0.02} = 102^\circ-105^\circ$; $d_4^{20} = 0.9724$; $n_D^{20} = 1.4734$; RM_D obs = 69.29; RM_D calc = 69.29;† $[\alpha]_D^{20} = -61.34 \pm 0.75$ ($CHCl_3$; $c = 3.065$).

La dicétone X fournit, par réduction, le diol XI correspondant.

Diol XI. $C_{15}H_{30}O_2$. $Eb_{0.03} = 118^\circ-120^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -1.22 \pm 0.80$ (C_2H_5OH ; $c = 1.630$).

Le fait d'avoir obtenu une dicétone montre que la double liaison du

* RM_D obs: formule de Lorentz-Lorentz. RM_D calc: tables de réfractions atomiques de Eisenlohr.

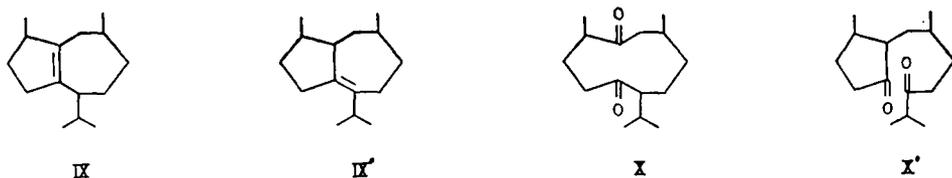
† Compte-tenu de l'incrément de 0.55, valable pour les cycles C_8 à C_{16} .¹²

¹¹ G. Chiurdoglu et S. Van Walle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **66**, 612 (1957).

¹² A. L. Liberman, *Tables pour le calcul des réfractions moléculaires* Editions de l'Académie des Sciences S.S.S.R. (1948).

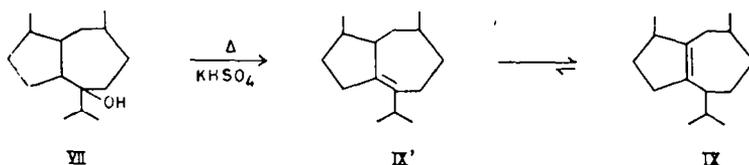
dihydrocarotolène (IX) est biquatenaire et endocyclique. Celle-ci n'est pas au pied d'un groupement méthyle, car X ne renferme pas de groupement acétyle (réaction haloforme négative).

Seules deux positions: $\Delta^{1,7}$ et $\Delta^{6,7}$ de la double liaison doivent, dès lors, être retenues pour le dihydrocarotolène: IX et IX'.



La structure IX' peut être rejetée, du fait que l'un des carbonyles de la dicétone X' correspondante devrait accuser une fréquence $\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ (cyclopentanone). Or, la dicétone préparée par nos soins présente les nombres d'ondes $\nu_{\text{C=O}}$ suivants: 1701 et 1715 cm^{-1} .* Les structures du dihydrocarotolène et de la dicétone correspondantes sont, dès lors: IX et X.

Il s'ensuit que la déshydratation du dihydrocarotol (VIII) s'est accompagnée de la migration de la double liaison de la position $\Delta^{6,7}$ vers celle $\Delta^{1,7}$.



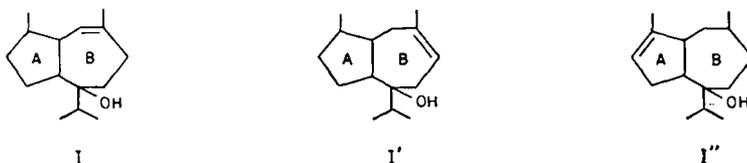
3. Conclusions. Emplacement du groupement OH tertiaire dans le carotol

L'absence dans le carotolène (VIII) et dans le dihydrocarotolène (IX), préparés d'après Van Volkenburgh, de chaînons $> \text{C}=\text{CH}_2$, méthylénique ou isopropylénique et l'obtention de la cycladione X permettent de conclure au caractère biquatenaire et endocyclique de la double liaison du IX et, partant, à la position cyclique, et au pied de l'isopropyle, du groupement OH dans le dihydrocarotol et, par conséquent, dans le carotol (I).

Dans les expériences ultérieures, nous verrons se confirmer cette conclusion.

IV. Nature et position de la double liaison du carotol. Structure du cetodiol XIII

La carotol présente deux bandes d'absorption $\delta(\text{C-H})$ à 814 et à 824 cm^{-1} , ce qui traduirait le caractère quaternaire-tertiaire¹⁴ de sa double liaison et signifierait que le carotol peut être représenté par l'une des trois structures ci-dessous:



* Le fait que la 1,5-cyclodécadione (X) présente deux fréquences distinctes, alors que la 1,6-cyclodécadione n'en possède qu'une seule (1717 cm^{-1})¹³ s'expliquerait par la dissymétrie de la première ainsi que par la non-équivalence de ses carbonyles.

¹³ G. Chiurdoglu, R. Fuks et B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 67, 191 (1958).

¹⁴ L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. Methuen, London; John Wiley, New York (1958).

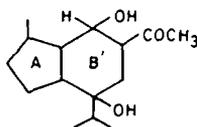
L'étude du cétodiol XIII devait nous permettre de déterminer la nature et l'emplacement de la double liaison* du carotol et, partant, le choix *pour ce dernier* de l'une des trois structures I, I', I''.

1. Cétodiol XIII. Détermination de sa structure

Le carotol soumis à l'ozonolyse conduit à un solide cristallin XIII: $F = 97^\circ$. On obtient, encore, ce même composé en traitant par du tétraacétate de plomb, ou bien par de l'acide periodique, le carotanetriol (III) ($F = 142^\circ$), dérivé du carotol décrit en 1.2.

Cétodiol XIII: $C_{15}H_{26}O_3$. $F = 97^\circ$.

Ce composé a déjà été obtenu et étudié par Sorm⁴ qui lui avait attribué une formule de dicéto. En fait, c'est un cétodiol de structure XIII, c'est-à-dire le 3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonan-2,5-diol, comme nous le montrons ci-après:

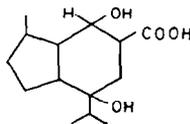


XIII

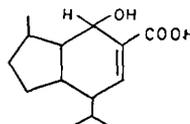
(a) *Le cétodiol XIII renferme un groupement acétyle.* Le composé XIII dont le spectre infra-rouge contient, en particulier, la fréquence $\nu_{C=O}$ en 1701 cm^{-1} , conformément à la nature de son groupement carbonyle, oxydé par de l'hypoiodite de sodium fournit l'iodoforme et le dihydroxyacide cristallin XIV (le 3-carboxy-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonan-2,5-diol) $C_{14}H_{24}O_4$, $F = 163^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ 25 \pm 1^\circ 12$ (C_2H_5OH ; $c = 1.990$).

Ce dernier forme facilement la lactone XV correspondante (voir en d).

Pyrolysé à 150° , le dihydroxyacide XIV perd une molécule d'eau et se transforme en l'hydroxyacide non saturé XVI (Δ^3 -3 carboxy-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonèn-2-ol). $C_{14}H_{22}O_3$, $F = 131^\circ$.



XIV



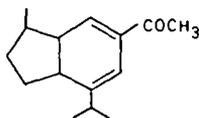
XVI

La conjugaison de la double liaison avec le groupement carboxylique se marque par l'accroissement de l'intensité de $\nu_{C=C}$ et par l'abaissement de la fréquence de $\nu_{C=O}$ à 1689 cm^{-1} .

(b) *Le cétodiol XIII renferme deux groupements hydroxyles, l'un secondaire, l'autre tertiaire.* Diénone XVIII. Traité par $KHSO_4$ à 180° le cétodiol XIII perd deux molécules d'eau pour donner la diénone XVIII (3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nona-2,4-diène).

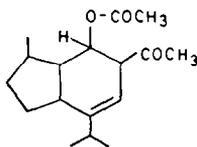
* Rappelons que pour Sorm et Urbanek cette double liaison est biquaternaire.

$C_{15}H_{24}O$. $E_{b,0.05} = 92^{\circ}-93^{\circ}$; $d_4^{20} = 0.9750$; $n_D^{20} = 1.5117$; RM_D obs = 66,98; RM_D calc = $66.15 * [\alpha]_D^{20} - 111^{\circ}.88 \pm 0.97$ ($CHCl_3$; $c = 2.610$).



XVIII

D'autre part, le cétodiol XIII traité à reflux dans l'anhydride acétique, additionné d'une goutte de H_2SO_4 , c'est-à-dire dans des conditions provoquant la déshydratation de la fonction OH tertiaire et l'acétylation du OH secondaire, fournit le cétoacétate non saturé XVII (Δ^3 -2-acétoxy-3-acétyl-9-méthyl-5-isopropyl-bicyclo-(0,3,4)-nonène). $C_{17}H_{26}O_3$. $E_{b,0.05} = 110^{\circ}-112^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +11^{\circ}.29$ ($CHCl_3$; $c = 2.835$).



XVII

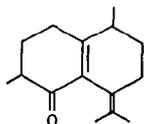
Le 3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonan-2,5-diol (XIII) renferme donc bien deux groupements alcooliques, l'un secondaire, l'autre tertiaire.

(c) Dans le cétodiol XIII le groupe OH secondaire est en β du groupement acétyle. L'hydrolyse basique du cétoacétate non saturé XVII conduit non pas au cétoalcool attendu mais bien à la diénone XVIII correspondante: le 3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nona-2,4-diène. Ceci montre que le groupement OH secondaire du 3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonan-2,5-diol XIII est en β du groupe acétyle. Plus précisément, il est en para du groupement isopropyle, comme il est montré dans le paragraphe d, ci-après.

(d) Dans le cétodiol XIII, les groupements OH sec., acétyle et OH tert. occupent respectivement les positions 2,3,5. Lorsqu'on oxyde le cétodiol XIII, non pas comme en IV.1.a, par de l'hypoiodite de sodium, mais bien par de l'hypobromite, on observe la formation, aux côtés du dihydroxyacide XIV solide (le 3-carboxy-9-méthyl-5-isopropyl bicyclo-(0,3,4)-nonan-2,5-diol), de l'hydroxy- γ -lactone XV† correspondante: $\nu_{C=O} = 1779 \text{ cm}^{-1}$.

Ceci fixe, dès lors, comme indiqué ci-dessus, en d, les positions des divers substituants

* L'exaltation observée est celle normalement relevée dans de tels cas. Elle est du même ordre, par exemple, que celle signalée pour le composé.¹⁴ Ci-dessous

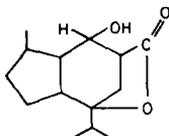


† Ce type de lactone est assez fréquent. Citons deux exemples récents relatifs, l'un, à un dérivé sesquiterpénique,¹⁶ l'autre, à un dérivé diterpénique.¹⁴

¹⁴ K. Tsuda et K. Tanabe, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1009 (1957).

¹⁶ J. Pudles, A. Diara et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim.* 693 (1959).

du cycle B' du cétodiol XIII et, partant, l'emplacement de la double liaison dans le carotol.



IV

2. Nature et emplacement de la double liaison dans le carotol (I)

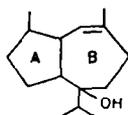
Cet emplacement ne peut être que $\Delta^{2,3}$ (structure I) et la double liaison* ne peut être que quaternaire-tertiaire, si l'on veut expliquer la formation, la nature et les diverses réactions du cétodiol XIII que nous venons d'étudier et dont on trouve un rappel succinct dans le schéma (Tableau 3) ci-après.

3. Résumé—conclusions

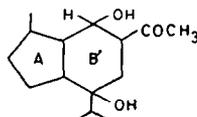
L'ensemble de réactions de cette première dégradation du carotol a permis de prouver la nature quaternaire-tertiaire de la double liaison, de fixer dans le cadre d'une structure hydroazulénique, son emplacement en $\Delta^{2,3}$ en même temps que de déterminer, dans ce même cadre, la structure d'un produit important de dégradation du carotol, le cétodialcool XIII.

V. Détermination de la taille du cycle B du carotol

En ce qui concerne la taille des cycles A et B du carotol (I), A se retrouve, tel quel, dans le cétodiol, tandis que B avant de s'y intégrer a procédé à l'expulsion d'un atome de carbone annulaire



I



XIII

Ce dernier fait a été mis en évidence au paragraphe précédent. Il nous suffit, à présent, de montrer que le cycle B' possède bien la taille hexacarbonée pour confirmer en même temps la taille heptacarbonée de l'anneau B et, partant, toute l'hypothèse structurale esquissée en II.5.

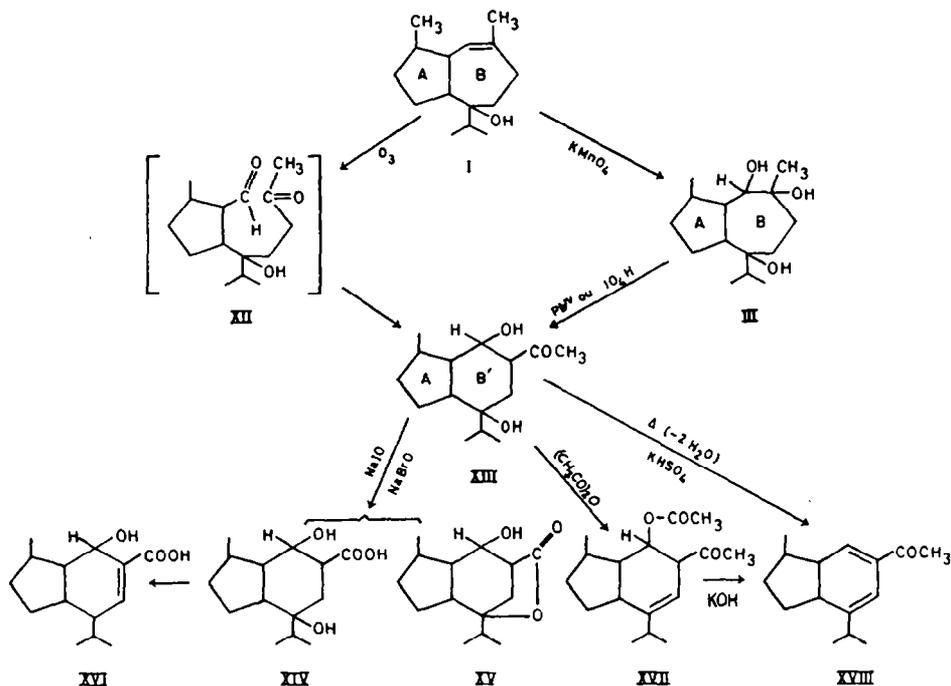
1. Détermination de la taille du cycle B au niveau du cétoalcool XIX

Un traitement basique, à chaud, détermine la déshydratation du cétodiol XIII en cétoalcool non saturé XIX ($\Delta^{2,3}$ -3-acétyl-9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonène-4-ol)

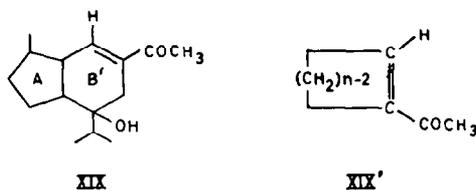
* Une position $\Delta^{3,4}$ de celle-ci (structure I') aurait conduit à la δ -lactone ci-après, aisément identifiable par I.R. ($\nu_{C=O}$ entre 1735 et 1750 cm^{-1}).



TABLEAU 3. SCHEMA DE LA PREMIERE DEGRADATION DU CAROTOL (I). (Section IV.)



$C_{15}H_{24}O_2$. Eb. 0-05 = 107°; semicarbazone, amorphe ($F \sim 90^\circ$), malaisément purifiable $C_{16}H_{27}O_2N_3$



La molécule XIX possède une structure du type XIX'. De telles structures présentent dans l'U.V. une bande K forte dont la longueur d'onde maximum est liée à la taille du cycle:¹⁷ 239 $m\mu$ pour $n = 5$; 232-233 $m\mu$ pour $n = 6$.

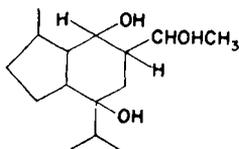
Le cétoalcool XIX examiné dans l'U.V. (spectre dans l'éthanol) présente une forte bande à 233 $m\mu$ ($\epsilon = 10\cdot480$). On en conclut que dans XIX le groupement acétyle est fixé sur un cycle hexacarboné.

2. Détermination de la taille du cycle B' au niveau de la dihydroxycétone XXII

Une deuxième détermination de la taille cyclique B' a été effectuée sur l'oxadérivé XXII provenant du cétoalcool XIII, comme ci-après.

¹⁷ W. M. Schubert et S. A. Sweeney, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 2297 (1955).

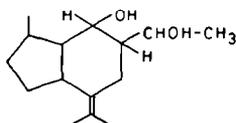
(a) *Triol XX*. La réduction au moyen de l'hydrure de lithium aluminium du cétodiol XIII fournit le triol XX: $F = 108^{\circ}\text{--}109^{\circ}$; $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$.



XX

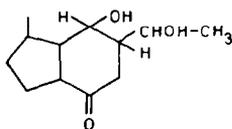
(b) *Diol éthylénique XXI*. La déshydratation formique du triol XX conduit au diol éthylénique XXI: $F = 126^{\circ}\text{--}127^{\circ}$. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

Dans le spectre I.R. de ce diol éthylénique, on ne décèle pas de bande $\nu\text{C}=\text{C}$, ce qui est de règle pour ce type de double liaison biquaternaire.



XXI

(c) *Dihydroxycétone XXII*. L'ozonolyse dans l'acétone à -60° de l'éthylénique XXI fournit la dihydroxycétone XXII. $\text{Eb}_{0.09} = 138^{\circ}\text{--}140^{\circ}$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.08 \pm 1^{\circ}36$; ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $c = 1.630$).



XXII

La semicarbazone est un solide amorphe fondant de 115° à 120° et qui ne se laisse pas purifier, ce que reflète, par ailleurs, l'analyse élémentaire: calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_3$: C, 58.00%; H, 8.55%; N, 15.61%. Trouvé: C, 58.50; H, 8.29; N, 17.89. Cette analyse est toutefois suffisamment significative de la perte à l'ozonolyse de trois atomes de carbone, ceux du groupe isopropyle.

Le spectre I.R. de la dihydroxycétone XXII, relevé en solution dans CCl_4 (0,01 M/l), montre une seule bande carbonyle de fréquence de 1715 cm^{-1} .

Le cycle B' de la cyclanone XXII est donc bien hexacarboné.

3. Détermination de la taille du cycle B' au niveau de la 9-méthyl-5-isopropylbicyclo(0,3,4)-nonan-3-one (XXVII)

Partant du cétodiol XIII, nous avons préparé la cyclanone XXVII, via les composés XVIII, XXIII, XXIV, XXV et XXVI (voir schéma du Tableau 5).

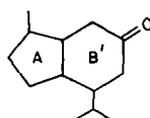
La déshydratation du cétodiol XIII, par KHSO_4 anhydre fournit la diénone XVIII déjà obtenue en IV.1.b. Sa réduction sur Ni-Ra, sous 80 atm de pression de H_2 et à 100° , conduit à l'alcool saturé XXIII ($\text{Eb}_{0.05} = 90^\circ-93^\circ$). Celui-ci, oxydé à 20° par l'acide chromique en milieu acétique, donne la cétone XXIV: $\text{Eb}_{0.05} = 80^\circ-85^\circ$; $d_4^{20} = 0.9916$; $n_D^{20} = 1.4917$; $[\alpha]_D^{20} = 6.90 \pm 0.61$ (CHCl_3 ; $c = 3.385$) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1705 cm^{-1} .

On applique alors à cette méthylcycloalcoylcétone la réaction générale mise au point par Emmans et Lucas.¹⁸ La cétone XXIV est transformée en acétate XXV, par action de l'eau oxygénée à 100% et de l'anhydride trifluoracétique, dans le chlorure de méthylène. L'acétate XXV formé est une huile. Il présente les deux pics caractéristiques des acétates:

$$\nu_{\text{C}=\text{O}}: 1735 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \nu_{\text{C}=\text{O}}: 1250 \text{ cm}^{-1}$$

L'hydrolyse de l'acétate XXV par la potasse alcoolique conduit à l'alcool XXVI correspondant.

On s'assure que le spectre de celui-ci ne renferme aucune bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, puis l'oxyde par CrO_3 en la cétone XXVII correspondante, la 9-méthyl-5-isopropylbicyclo-(0,3,4)-nonan-3-one.

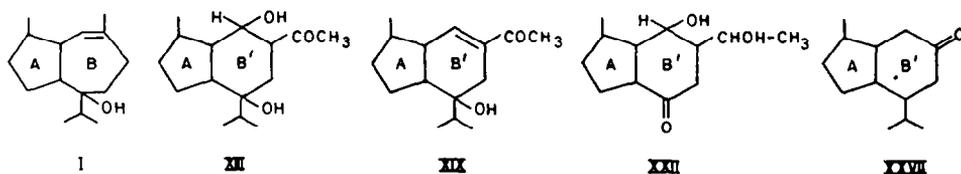


XXVII

Cette cétone, dont on vérifie, par ailleurs, le caractère saturé (test à l'eau de brome très diluée), présente dans l'infra-rouge une bande $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ à 1713 cm^{-1} (sol.: CCl_4 0.01 M/l). La taille du cycle B' est, par conséquent, hexaméthylénique.

4. Conclusions

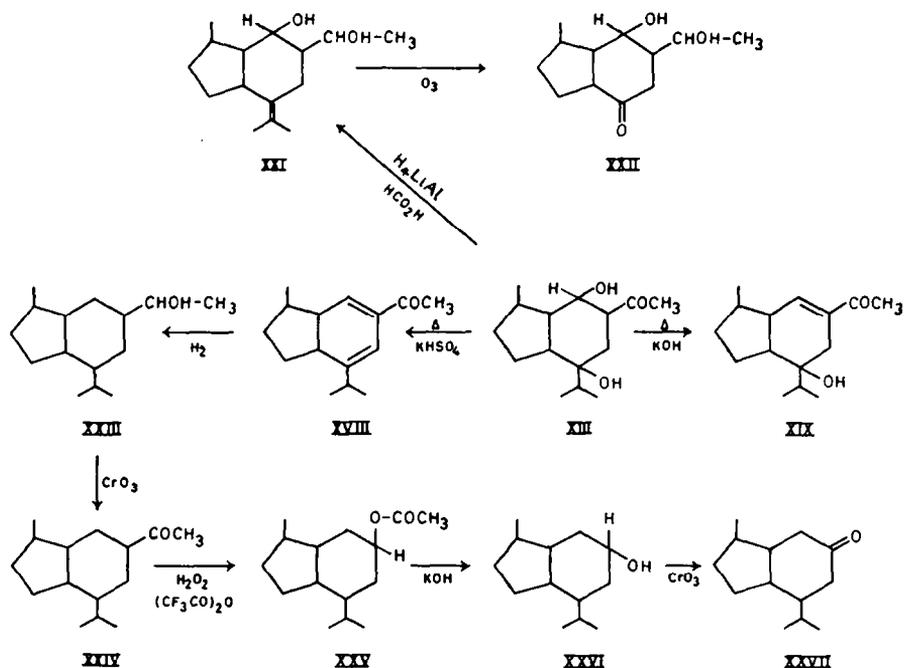
Il a été montré par l'étude des trois produits de dégradation suivants (XIX, XXII, XXVII) que la taille de leur cycle B' est indiscutablement hexacarbonée. Il en est de même du cétodialcool (XIII) dont dérivent ces produits par les voies schématisées dans le Tableau 4.



Dès lors, la taille du cycle B du carotol (I) est bien heptacarbonée comme le laissait supposer notre hypothèse de travail.

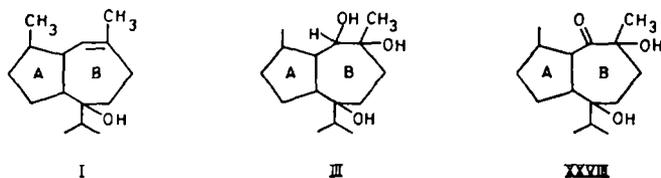
¹⁸ W. D. Emmans et G. B. Lucas, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2287 (1955).

TABLEAU 4. SCHEMA DE LA DEUXIEME DEGRADATION DU CAROTOL. (Section V.)

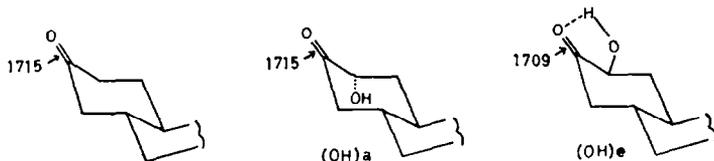


VI. Détermination directe de la taille du cycle B du carotol

Il nous a paru intéressant d'effectuer une détermination directe de la taille de l'anneau heptanique du carotol. Pour ce faire, la meilleure voie à suivre était assurément de partir du carotanetriol (III) $F = 142^\circ$, produit aisément accessible, et de le transformer, au moyen de l'acide chromique, en l'hydroxycétone correspondante XXVIII. Il était ensuite aisé d'en relever la taille cyclique par une simple mesure de la fréquence $\nu_{C=O}$.



On sait, en effet, que dans de tels cas cette fréquence n'est pas affectée par la présence en α d'un groupement OH axial.^{19,20} Seule, une position équatoriale de OH exerce un léger abaissement par le truchement du lien H.²⁰ Ainsi:



¹⁹ J. C. Schehan, R. C. O'Neill et M. A. Withe, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3376 (1950).

²⁰ A. R. H. Cole and G. T. A. Muller, *J. Chem. Soc.* 1224 (1959).

Dans notre cas (XXVIII), nous nous attendions à relever une fréquence $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1702 cm^{-1} . L'oxydation chromique a été pratiquée en solution acétique selon les règles prescrites: solution à 5%, température de réaction: 20° , durée de la réaction: 24 hr. Elle a conduit à un produit liquide dont la bande d'absorption $\nu\text{C}=\text{O}$ est à 1712 cm^{-1} , mais comporte un épaulement à 1701 cm^{-1} .

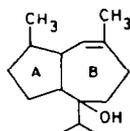
Dans une deuxième expérience,* l'addition de la solution acétique de CrO_3 a été extrêmement lente (20 ml en 60 min) et la température de la réaction abaissée à 15° . On a séparé, avec un bon rendement, un produit dont le spectre (sol. 0,02 M/l dans CCl_4) renferme une bande très fine de $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1701 cm^{-1} , avec un léger épaulement à 1712 cm^{-1} . L'explication de cet étrange comportement de notre 1,2-diol serait la suivante.²¹ En solution acétique d'acide chromique, deux réactions compétitives entrent en jeu. La première concerne l'oxydation de l'hydroxyle secondaire et l'apparition de l' α -hydroxycétone désirée. La seconde provoque la rupture du lien C_1-C_2 , comme le fait le tétraacétate de plomb.

Dans nos expériences, en même temps que nous formions l' α -hydroxycétone ($\nu\text{C}=\text{O}$: 1701 cm^{-1}) apparaissait un pourcentage élevé (première expérience) ou faible (deuxième expérience) du produit de scission ($\nu\text{C}=\text{O}$: 1712 cm^{-1}). Pratiquée en solution acétique, l'oxydation chromique apparaît comme un moyen délicat et qui est à proscrire. Il conviendrait de la pratiquer en solution pyridinique.

Ce problème a retenu toute notre attention et est traité actuellement dans le cadre plus vaste d'une étude du carotol, dont le présent travail constitue la première partie.

VII. Conclusions

Il est montré dans le présent travail que le carotol possède non pas la structure décalanique de Sorm et Urbanek, mais bien une structure azulénique d'un type nouveau et qui n'obéit pas à la règle biogénétique de Ruzicka. Le carotol est le $\Delta^{2,3}$ -3,10-diméthyl-6-isopropylbicyclo-(0,3,5)-décan-6-ol.



I

De nombreux dérivés du carotol ont été obtenus, dans la plupart des cas pour la première fois, et leur structure déterminée.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Séparation du carotol (I) et du daucol (II)

1. Carotol

L'huile de *Daucus Carota*† (950 g), préalablement neutralisée, a subi quatre tours de distillation fractionnée, les deux derniers au moyen d'une colonne Todd de 20 plateaux théoriques. Carotol (I) (obtenu 230 g). $Eb_{0.3} = 97^\circ$; $d_4^{20} = 0.9653$; $n_D^{20} = 1.4982$; $[\alpha]_D^{20} = +21.13$.

* Celle-ci a été pratiquée par M. R. Smolders, *Dissertation* U.L.B., en cours.

† L'huile de *Daucus Carota* nécessaire à ce travail nous a été gracieusement fournie par la N.V. Chemische Fabriek Naarden de Hollande. Il nous est agréable de remercier le Directeur de cette firme ainsi que le Docteur R. M. Ruys, son Directeur scientifique.

²¹ W. A. Waters, *Quart. Rev.* 12, 277 (1958).

Purification du carotol par chromatographie. 50 g de carotol obtenu en A.1 sont chromatographiés sur 4 kg de silice d'activité I-II. Eluant: éther de pétrole + 1% de benzène. Quatre tours de chromatographie conduisent à 10 g de carotol dont les constantes sont indiquées dans le Tableau 1. (Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{26}O$: C, 81.04; H, 11.73. Trouvé: C, 80.84; H, 11.83%).

2. Daucol (II)

Dans les résidus de distillation de l'huile, précipite le daucol (II), 5 g, que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb = 30°-70°). Daucol: F = 118°.

(Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{26}O_2$: C, 75.47; H, 10.97. Trouvé: C, 75.48; H, 10.97%).

3. Préparation du carotanetriol (III)⁴

Cette préparation a été faite en suivant le mode opératoire décrit par Sorm et Urbanek.⁴ 10 g de carotol (I) ont fourni 5 g (Rd = 44%) de carotanetriol recristallisé: F = 142°.

(Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{28}O_3$: C, 70.28; H, 10.97. Trouvé: C, 70.10; H, 11.00%).

4. Carotane (IV)

414 mg (0.00199 M) de carotol dissous dans 4 ml d'acide acétique glacial sont hydrogénés en présence de noir de platine. On suit la technique indiquée par.⁶ Quantité d'hydrogène absorbé en 12 hr sous 775 mm Hg et à 17°, 91.0 ml. Calculé: 92.50 ml. Le carotane (IV) est chromatographié sur gel de silice.

(Rapport 1/100; éluant: éther de pétrole, fractions de 50 ml: Fr 1 = 0.22 g; Fr 2 = 0.06 g; Fr 3 = 0.07 g; Fr 4 = 0.069 g). La première fraction consiste en carotane pur.

B. Préparation du carotolène (VIII)⁴

1. Déshydratation du carotol par l'acide formique

Opérant d'après (4) on obtient à partir de 5 g (0.0025 M) de carotol 3.5 g (0.0171 M) d'oléfine soit 76% Rd. Eb.₂ = 84°-85°; d_4^{20} = 0.9002; n_D^{20} = 1.4980.

2. Déshydratation du carotol par le bisulfate de potassium

20 g (0.09 M) de carotol sont chauffés durant 30 min, à 100°, en présence de 10 g de bisulfate de potassium. L'oléfine formée est extraite à l'éther, chromatographiée sur du gel de silice. On obtient ainsi 16 g de carotolène (VIII). Rd = 87%.

3. Déshydratation du carotol d'après la méthode de van Volkenburgh²²

10 g (0.045 M) de carotol additionnés de 1 goutte de H_2SO_4 concentré sont placés dans un ballon connecté à un appareil de distillation à trois éléments de Vigreux. On chauffe à 150°, sous 0.5 mm Hg, de manière à ne distiller que l'éthylénique humide (82°). On isole ainsi 8.2 g (0.04 M) de carotolène. Rendement 90%. Constantes: III.1.

C. Déshydrogénation

1. Déshydrogénation du carotolène (VIII) durant 2 heures

(a) *Mode opératoire.* 16 g (0.078 M) du carotolène préparé comme en B.2 sont traités, durant 2 hr à 280°, par 16 g de sélénium. Le mélange réactionnel bleu est repris par 100 ml d'éther de pétrole (Eb: 30°-70°) et la solution agitée pendant 2 hr avec 100 ml d'acide phosphorique concentré.

(b) *Azulénique (V).* La couche acide est lavée à l'éther de pétrole puis on décompose le complexe phosphorique par l'eau glacée. L'azulénique libéré est extrait à l'éther de pétrole et la solution est neutralisée puis séchée. Le solvant chassé, on obtient 1 g d'une huile bleue (6.3% Rd) T.N.B.: F = 148°-149° après plusieurs cristallisations dans l'éthanol.

(Analyse. Calculé pour $C_{21}H_{21}N_3O_6$: C, 61.31; H, 5.11; N, 10.44. Trouvé: C, 60.50; H, 5.02; N, 10.44).

Epreuve de mélange avec T.N.B. de S-guaiazulène (F = 149°) abaissement d'environ 20°.

Epreuve de mélange avec T.N.B. de Se-guaiazulène (F = 153°) abaissement d'environ 20°.

Epreuve de mélange avec T.N.B. de vétivazulène (F = 150°) abaissement d'environ 20°.

²² R. van Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer et C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 172 (1949).

(c) *Naphtalénique*. La fraction restant après l'extraction à l'acide phosphorique est neutralisée. On sépare 43.2 g d'huile. Celle-ci est chromatographiée sur gel de silice. Les différentes fractions obtenues sont traitées au trinitrobenzène. Aucune ne fournit de précipité de T.N.B.

2. *Déshydrogénation du carotolène durant 4 heures*

Mode opératoire et résultats identiques à ceux obtenus en C.1.

3. *Déshydrogénation du carotolène VIII durant 6 heures*

Mode opératoire identique à celui décrit en C.1. On isole un azulénique de pureté altérée dont on sépare le produit de T.N.B.: $F = 148^{\circ}-149^{\circ}$. Il n'a pas été isolé d'aromatique.

4. *Déshydrogénation durant 9 heures*

Mode opératoire décrit en C.1. On obtient 0,4 g d'azulénique, T.N.B.: $F = 90^{\circ}$, après deux recristallisations dans l'éthanol.

5. *Naphtalénique (VI)*

Dans l'essai C.4, opérant en fin de l'opération comme en C.1.c, on a décelé dans les fractions de tête de la chromatographie, le naphtalénique de Sorm (VI): T.N.B.: $F = 132^{\circ}-133^{\circ}$. On a séparé 100 mg de T.N.B. correspondant à 25 mg de 1,7-diméthyl-4-isopropylnaphtalène. Signalons que ni le picrate ni le styphnate n'ont pu être formés par traitement adéquat de la partie aliquote de la fraction naphtalénique.

D. *Première dégradation du carotol*

1. *Dihydrocarotol (IX)*

Un premier échantillon a été obtenu par hydrogénation du carotol (25 g) sur Ni-Ra dans l'éthanol, sous 100 atmosphères de pression. Rendement 87%. Un autre échantillon de dihydrocarotol a été préparé par hydrogénation du carotol (25 g) sur noir de platine, sous pression atmosphérique.

2. *Dihydrocarotolène (IX)*

Mode opératoire comme en B.1. Constantes: III.1.

3. *Ozonolyse du dihydrocarotolène en la dicétone X*

On opère exactement comme en C.1. et on obtient à partir de 20 g de dihydrocarotol, 12 g d'une huile que l'on percole sur silice puis distille sous pression réduite. On obtient 7,1 g (0.03 M) de dicétone X ($R_d = 30\%$). Il s'est formé, en outre, 3 g d'une fraction acide. Celle-ci n'a pas été étudiée. Dicétone X. (Analyse. Calculé pour $C_{18}H_{26}O_2$: C, 57.95; H, 9.10. Trouvé: C, 57.84; H, 9.09%).

4. *Traitement de la dicétone X par H_2O_2 en milieu basique²³*

Traitant d'après²³ 5 g de dicétone X on a récupéré pratiquement l'entièreté du produit de départ.

5. *Réaction haloforme au départ de la dicétone X*

A 2 g (0.0084 M) de X dissous dans 30 ml de dioxane additionnés de 15 ml de NaOH aq (sol 10%), on ajoute, en agitant en-dessous de 30° , une solution aqueuse formée de 20 g KI, 10 g I_2 , 100 ml H_2O jusqu'à coloration permanente. On chauffe 2 min à 60° , détruit l'excès de I_2 (NaOH). Il n'y a pas formation d'iodoforme, ni d'autre précipité.

Fractions obtenues: neutre (1.85 g), produit inchangé et acide: 0.15 g.

6. *Oxydation de dicétone X par de l'hypobromite de sodium*

10 g de X (0.042 M) sont agités durant 24 hr à la température du laboratoire avec une solution contenant: 100 ml H_2O , 60 g NaOH, 70 g Br_2 . Après de laps de temps, on détruit l'excès d'hypobromite (SO_2) et extrait le neutre de l'oxydation à l'éther. Résidu de l'extraction: huile, 4 g. La solution aqueuse est acidulée puis extraite à l'éther. Résidu acide: 5 g ($R_d 50\%$).

²³ P. Nafa et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.* 1115 (1954).

7. Réduction de la dicétone X en diol XI par de l'hydrure de lithium aluminium

5 g (0.0021 M) de X dans 100 ml d'éther anhydre sont traités, goutte à goutte, par une suspension agitée énergiquement, de 2 g de H_4LiAl dans 400 ml d'éther. On chauffe 12 hr à reflux, puis décompose par 5 ml d'éthanol. Le mélange est versé, par petites portions, dans 100 ml de H_2SO_4 à 10 % maintenu à 0°. La solution éthérée est décantée, séchée, l'éther est chassé et le résidu distillé. On obtient ainsi 4.4 g (86 % de Rd.) de diol XI.

Diol XI. (Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{30}O_2$: C, 74.29; H, 12.30. Trouvé: C, 74.70; H, 12.30 %).

E. Cétodiol (XIII)

1. Préparation du cétodiol par ozonolyse du carotol

15 g (0.0675 M) de carotol (I) sont dissous dans 80 ml d'éther de pétrole ($E_b = 30^\circ-70^\circ$) et l'on fait passer à -70° un courant d'oxygène ozonisé à 0,03 %. L'ozonide précipite sous forme d'un solide blanc. Celui-ci est décanté, puis dissous dans 100 ml d'acide acétique pur glacial. On ajoute, alors, de l'eau glacée goutte à goutte, jusqu'à début de trouble, puis décompose l'ozonide par 20 g de Zn, introduit par petites portions, en refroidissant de manière à maintenir la température en-dessous de 30° . On reprend par l'eau et extrait à l'éther. L'extrait éthéré est neutralisé par une solution à 10 % de bicarbonate de sodium, lavé à l'eau et, enfin, séché. Le solvant chassé, le résidu neutre est cristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. F: 97° . Rendement: 8.5 g (0.0355 M) soit 50 %.

(Analyse. Calculé pour $C_{16}H_{26}O_3$: C, 70.86; H, 10.23. Trouvé: C, 69.73; H, 10.10 %).

2. Préparation du cétodiol XII via carotanetriol (III)

(a) Préparation du carotanetriol (III). Voir A.3.

(b) Oxydation du carotanetriol (III) en le cétodiol XIII (α)-Oxydation du carotanetriol par du tétraacétate de plomb. 1 g (0.039 M) de carotanetriol (III) F = 142° est dissous dans 10 ml d'acide acétique glacial. On ajoute goutte à goutte une solution de 2.5 g de tétraacétate de plomb dans 10 ml d'acide acétique. L'agitation est vigoureuse et la température est maintenue entre 40° et 50° . Après 30 min, le mélange est versé dans l'eau glacée et extrait à l'éther. On lave, puis sèche l'extrait dont le résidu (0.75 g), une huile, est cristallisé dans un mélange 1/3 de benzène et d'éther de pétrole. La recristallisation livre finalement 0.40 g (0.00158 M) de XIII (Rd. 40 %) F = $94^\circ-95^\circ$.

(β)-Oxydation du carotanetriol (III) par l'acide periodique⁴

1 g de III traité d'après le mode opératoire⁴ fournit, avec 30 % de rendement, le cétodiol (XIII) F = $95^\circ-96^\circ$.

3. Identité des échantillons 1, 2. α et 2. β de cétodialcool XIII

Une triple épreuve de mélange montre l'identité de ces trois échantillons.

F. Deuxième dégradation du carotol

1. Oxydation haloforme du cétodiol XIII en dihydroxyacide XIV

On oxyde 3 g de cétodiol XIII par de l'hypoiodite de sodium, en procédant comme en E.5.

On filtre l'iodoforme formé (F = 120°), extrait à l'éther (pas de neutres), acidule et extrait à nouveau l'éther. La fraction acide (2.7 g) est cristallisée dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On obtient 1.05 g (0.0014 M) de dihydroxyacide cristallin XIV F = 163° . Rendement: 35 %. (Analyse. Calculé pour $C_{14}H_{24}O_4$: C, 65.62; H, 9.37. Trouvé: C, 65.40; H, 9.43 %).

2. Déshydratation pyrolytique du dihydroxyacide (XIV) en l'hydroxyacide XVI

1 g d'acide XIV (F = 163°) est chauffé à 250° sous une pression de 0.05 mm de Hg. Il distille une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Le solide est purifié par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole. On isole, finalement, 160 mg (0.00017 M) d'acide XVI (Rd. 20 %) F = 131° . (Analyse. Calculé pour $C_{14}H_{22}O_3$: C, 70.39; H, 9.20. Trouvé: C, 69.85; H, 9.19 %).

3. Déshydratation bisulfatique du cétodiol XIII en la diénone XVIII

8.2 g (0.032 M) de cétodiol XIII sont traités durant 30 min à 160° , sous une pression de 100 mm de Hg, par 10 g de $KHSO_4$. On extrait à l'éther, lave et sèche la solution éthérée, chasse le solvant

et sépare, par distillation sous pression réduite, 2.7 g [(0.0124 M), Rd 38%] de cétone XVIII. (Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{24}O$: C, 82.56; H, 10.09. Trouvé: C, 82.27; H, 10.10%).

4. Acétylation du cétodiol XIII en cétoacétate non saturé XVII

On mélange 12 g (0.048 M) de cétodiol XIII avec 36 ml d'anhydride acétique, on ajoute 1 ml de H_2SO_4 anh. puis on chauffe deux hr. à reflux. Après les traitements d'usage, on isole 5.4 g (0.019 M) de cétoacétate non saturé XVII: Eb._{0.05} = 110°–112°. Rendement 40%. (Analyse. Calculé pour $C_{17}H_{26}O_3$: C, 73.38; H, 9.35. Trouvé: C, 73.41; H, 9.31%).

5. Hydrolyse du cétoacétate XVIII en la diénone XVIII

4.9 g (0.0179 M) de cétoacétate XVIII dissous dans 20 ml de NaOH alcoolique à 10% sont chauffés 2 hr à reflux. Le mélange est versé dans l'eau et l'on extrait à l'éther la diénone XVIII (Eb._{0.04} = 88°–91°): 3 g (0.014 M) soit 78% de rendement. La diénone XVIII a déjà été obtenue en F.4.

G. Troisième dégradation

1. Déshydratation du cétodiol XIII en cétoalcool non saturé XIX

3 g (0.0118 M) de XIII sont chauffés à reflux avec 20 ml de KOH alcoolique à 10%. On dilue à l'eau, extrait à l'éther. Le résidu (1 g, soit 35% de rendement) bout, sous 0.05 mm Hg, à 107°. Semicarbazone amorphe, difficilement purifiable (F ~ 90°).

(Analyse. Calculé pour $C_{16}H_{27}O_2N_3$: C, 65.52; H, 9.21. Trouvé: C, 65.58; H, 9.37%).

2. Réduction par H_4LiAl du cétodiol XIII en triol XX

On traite, comme en D.7, 3 g (0.0118 M) de cétodiol XIII par 3 g de H_4LiAl . Le produit de la réduction recristallisé dans un mélange 1/3 de benzène-éther de pétrole, fond à 108°–109°. Rendement 2 g (0.008 M) soit 68%.

(Analyse. Calculé pour $C_{16}H_{28}O_3$: C, 70.30; H, 10.92. Trouvé: C, 70.35; H, 10.70%).

3. Déshydratation du triol XX en diol non saturé XXI

9.3 g (0.036 M) de triol sont déshydratés par l'acide formique, suivant le mode opératoire décrit en B.1. Le produit de la réaction, recristallisé dans un mélange 1/3 de benzène-éther de pétrole, fond à 126°–127°. Rendement: 7.5 g (0.0315 M) soit 88%.

(Analyse. Calculé pour $C_{15}H_{26}O_2$: C, 75.63; H, 10.90. Trouvé: C, 75.60; H, 10.87%).

4. Ozonolyse du diol non saturé XXI en dihydrocétone XXII

7 g (0.03 M) de diol XXI, F = 126°–127°, dissous dans 50 ml d'acétone, sont ozonolysés à -70°, selon le mode opératoire décrit en D.1.

La fraction neutre—la dihydroxycétone XXII—a été isolée avec 69% de rendement (4.4 g soit 0.0207 M). C'est une huile, Eb._{0.09} = 135°–140°, dont la semicarbazone est amorphe, impurifiable: F ~ 115°–120°.

(Analyse. Calculé pour $C_{13}H_{23}O_3N_3$: C, 58.00; H, 8.55; N, 15.61. Trouvé: C, 58.50; H, 8.29; N, 17.98%). La fraction acide (0.6 g) de l'ozonolyse n'a pas été examinée.

5. Réduction de la cétone XVIII en l'alcool saturé XXIII

7 g (0.032 M) sont hydrogénés sur Ni-Ra en solution alcoolique, à 80°, sous 100 atmosphères de pression. Rendement: 7 g (0.031 M) soit 96%.

6. Oxydation chromique de l'alcool XXIII en la cétone XXIV

12.3 g (0.055 M) d'alcool sont dissous dans 50 ml d'acide acétique glacial. On ajoute, par petites portions et en agitant, 8.5 g d'acide chromique dissous dans 100 ml d'acide acétique. La température ne peut excéder 20°. On laisse reposer 12 hr à la température ordinaire. L'excès d'acide chromique est détruit au méthanol. On dilue à l'eau, extrait à l'éther, neutralise, lave et sèche la solution étherée. L'éther évaporé, le résidu est distillé (Eb._{0.09} = 85°). Rendement 6.6 g (0.03 M), soit 56%.

7. Oxydation par le perhydrol, de la cétone XXIV en l'acétate XXV

Une solution contenant 9.9 ml d'anhydride trifluoroacétique, 14.5 ml de chlorure de méthylène, 1.5 ml de perhydrol à ~100% est ajoutée, goutte à goutte, sous agitation, à un mélange formé de

6.5 g de cétone XXIV, de 20.3 g de phosphate acide de Na et de 29 g de chlorure de méthylène. On chauffe à reflux durant 1 hr.

Les sels formés sont filtrés et lavés au chlorure de méthylène; les filtrats combinés sont lavés avec une solution de NaHCO_3 à 10%, à l'eau puis séchés. On chasse le gros du solvant, ajoute 21 ml de méthanol, 3 ml d'acide acétique, 5.6 g de réactif de Girard. On chauffe 12 hr à reflux. Le mélange est versé sur 90 ml d'eau, la température étant maintenue à 0°. On neutralise partiellement par une solution de 3.8 g de NaHCO_3 dans 15 ml de H_2O . La solution est extraite au chlorure de méthylène. L'extrait est lavé par une solution diluée de bicarbonate de sodium, à l'eau, puis séchée.

Après évaporation du solvant on isole 3.3 g d'acétate XXV. Le rendement est de 47.5%.

8. Hydrolyse de l'acétate XXV en l'alcool XXVI

3.3 g (0.0138 M) d'acétate dissous dans 40 ml de KOH alcoolique à 10% sont chauffés 2 hr à reflux. On obtient finalement 2.4 g (0.0123 M) d'alcool, soit un rendement de 89%.

9. Oxydation chromique de l'alcool XXVI en la cétone XXVII

On met en oeuvre 2.4 g d'alcool dissous dans 15 ml d'acide acétique. Cette solution est traitée par une autre solution contenant 3 g de CrO_3 , 30 ml d'acide acétique et 1 goutte de H_2SO_4 . Le mélange est laissé au repos 50 hr à 20°. Pour le reste, on se reportera au G.6.

On obtient 1.5 g de cétone XXVII, dont on prépare la semicarbazone. Un test à l'eau de brome diluée montre que la cétone XXVII est saturée. On en relève le spectre infra-rouge en solution dans CCl_4 (0.02 M/l).

H. Oxydation du carotanetriol III par l'acide chromique en solution acétique

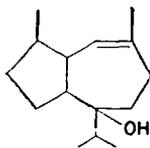
1. Premier essai

On dissout 1 g de triol dans 10 ml d'acide acétique glacial. Sous agitation et à 20°, on ajoute une solution de 1 g d'acide chromique dans 15 ml d'acide acétique glacial. Après un repos de 24 hr à 20°, on dilue à l'eau et extrait à l'éther. La solution étherée est neutralisée, lavée et séchée. On évapore le solvant et obtient un résidu huileux que l'on distille: 0.4 g (rendement 40%). On en mesure l'absorption dans la région de 1600–1800 cm^{-1} (solution dans CCl_4 , 0.02 M/l). Bande forte de $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1712 cm^{-1} , avec un épaulement à 1701 cm^{-1} .

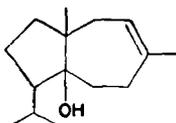
2. Deuxième essai

On opère comme en H.1 mais l'addition de l'oxydant prend 60 min et la température de l'expérience est fixée à 15°. Bande forte et fine de carbonyle: $\nu\text{C}=\text{O}$ à 1701 cm^{-1} , avec épaulement à 1712 cm^{-1} .

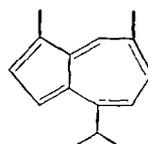
Note ajoutée pendant la correction des épreuves. Dans une note à l'éditeur* du 27 juillet dernier nous avons indiqué la structure du carotol (1) telle qu'elle résulte du présent travail. Dans une autre note à l'éditeur,† parue le 21 septembre, F. Sorm *et al.* attribuent, de leur côté, au carotol, la structure (2).



1



2



3

Toutes les expériences signalées dans les deux travaux s'expliquent aussi bien par l'une ou l'autre de ces deux structures (1) et (2), à l'exception de la déshydrogénation dont le résultat ne saurait être interprété par la formule (2). Or, le spectre visible de l'azulénique obtenu par la déshydrogénation du carotol n'est compatible (règle de PLATTNER) qu'avec le seul dérivé 1,4,7-trialcoylé (3).

* G. Chiurdoglu et M. Descamps, *Chem. & Ind.* 1377 (1959).

† V. Sykora, L. Novotny et F. Sorm, *Tetrahedron Letters* No. 14, 24 (1959).