

bereitete Probe<sup>1)</sup> schmolz genau gleich, und die Mischprobe gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Impfen der übersättigten Lösung liess sich auch die von *Shoppee* beobachtete, tiefer schmelzende Form erhalten. Als weiteres Vergleichskriterium wurden von beiden Diacetaten die spez. Drehungen bestimmt.

Das Diacetat von (XII) aus (IX) zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +135,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 1,266 in Aceton).

12,817 mg Subst. zu 1,0125 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_{\text{D}}^{18} = +1,72^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Das Diacetat von (XII) aus (XI) zeigte  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +136,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 0,9211 in Aceton).

9,326 mg zu 1,0125 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $\alpha_{\text{D}}^{29} = +1,26^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ).

Die beiden Präparate waren somit identisch.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

### 133. Contribution à la connaissance de la réaction d'extension de cycles selon *Demjanow*

par *Y. R. Naves* et *P. Bachmann*.

(16 VI 43)

En traitant les dihydro-cyclogéranylamines par l'acide nitreux, selon *Demjanow*<sup>3)</sup>, *Barbier* a isolé un hydrocarbure qu'il a considéré comme un triméthyl-cycloheptène<sup>4)</sup>, par analogie avec la formation de cycloheptène observée par *Ruzicka* et *Brügger* au cours de la diazotation de la cyclohexyl-méthylamine<sup>5)</sup>. L'alkène ainsi obtenu présentait des caractères différents de ceux que *Ruzicka* et *Seidel* ont reconnu à l'eucarvène<sup>6)</sup>, et les différences sont inconciliables avec l'hypothèse d'emplacements différents de l'insaturation.

*Barbier* nous ayant remis une préparation de « triméthyl-cycloheptène » obtenue à partir du chlorhydrate cristallisé de la dihydro-cyclogéranylamine, nous avons pu vérifier l'exactitude des mesures physiques effectuées par cet auteur. Nous avons hydrogéné le produit au contact du catalyseur Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* et constaté que l'hydrocarbure

<sup>1)</sup> *C. W. Shoppee*, *Helv.* **23**, 928 (1940).

<sup>2)</sup> *W. Logemann*, *Naturwiss.* **27**, 196 (1939) fand für das Diacetat einen Smp. von 190° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +125^{\circ}$  (in Dioxan).

<sup>3)</sup> *Demjanow*, *Luschnikow*, *ж.* **35**, 26 (1903); *C.* **1903**, I, 828; *Demjanow*, *ж.* **36**, 166 (1904); *C.* **1904**, I, 124; *Wallach*, *A.*, **353**, 326 (1907).

<sup>4)</sup> *Barbier*, *Helv.* **23**, 524 (1940).

<sup>5)</sup> *Ruzicka*, *Brügger*, *Helv.* **9**, 399 (1926).

<sup>6)</sup> *Ruzicka*, *Seidel*, *Helv.* **19**, 431 (1936).

saturé possède des caractères différents de ceux de l'eucarvane notés par *Ruzicka* et *Seidel*.

La préparation réalisée par *Barbier* contenait donc un ou des alkènes différant par leur squelette du triméthyl-1,1,4-cycloheptène escompté.

L'examen du spectre *Raman* et l'ozonolyse nous ont indiqué que ce mélange renfermait une proportion notable de méthylène-2-triméthyl-1,1,3-cyclohexane, hydrocarbure qui correspond à la déshydratation du cyclocitronellol. *Barbier* a d'ailleurs obtenu cet alcool à côté des triméthyl-cycloheptanols résultant de l'extension cyclique. Et déjà, auparavant, *Ruzicka* et *Brügger* ont noté que la réaction de *Demjanow* livre, non seulement les hydrocarbures d'extension cyclique, mais aussi leurs isomères qui conservent l'anneau primitif.

L'ozonolyse a été réalisée dans les conditions habituelles pour l'évaluation du groupe méthylène terminal<sup>1)</sup>; elle a donné 0,42 mol. d'aldéhyde formique; toutefois, il n'a été isolé que 0,18 mol. de triméthyl-1,1,3-cyclohexanone-(2).

Le spectre *Raman* est ainsi décrit:

482,2	693,6	918,3	1182,1	1392,4	<b>1675,20</b>
565,2	708,6	952,4	1228,6	1420,2	2880,34
596,2	810,1	980,4	1258,2	1457,20, bd. ± 5	2918,46
611,2	838,1	1076,4	1282,2	1580,2	2958,38
655,3	870,1	1120,1	1311,2	<b>1647,20</b>	

L'effet 1675  $\text{cm}^{-1}$  doit être attribué au triméthyl-1,1,4-cycloheptène-(3), mais il peut comprendre ou recouvrir celui du méthyl-2-cyclogéraniolène- $\beta^2$ ), hydrocarbure qui résulterait de la migration de la liaison méthylénique. La fréquence 1647  $\text{cm}^{-1}$  correspond à un effet intense qui est celui du méthylène-2-triméthyl-1,1,3-cyclohexane (méthyl-2-cyclogéraniolène- $\gamma$ ) et recouvre éventuellement celui du triméthyl-1,1,4-cycloheptène-(2) qui pourrait s'être formé.

Les spectres *Raman* de divers mélanges de méthyl-cyclogéraniolènes ont été décrits par *Dupont*, *Dulou*, *Desreux*, et la plupart des fréquences se retrouvent dans le spectre décrit plus haut.

La densité du produit de l'hydrogénation de la préparation de *Barbier* (0,8080) s'intercale entre celle de l'eucarvane (0,8011, *Ruzicka*, *Seidel*), et celle du méthyl-cyclogéraniolane (0,8131, *Dupont*, *Dulou*, *Desreux*), indiquant la présence de 38 % environ de triméthyl-1,1,4-cycloheptènes dans le produit initial. Le représentant le plus important de ceux-ci est le triméthyl-1,1,4-cycloheptène-(3), ainsi que l'a établi *Barbier*<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> *Doewre*, Bl. [5] **3**, 613 (1936).

<sup>2)</sup> *Dupont*, *Dulou*, *Desreux*, Bl. [5] **6**, 83 (1939).

<sup>3)</sup> *Barbier*, *Helv.* **23**, 1477 (1940).

**Partie expérimentale.**

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle. D. Hohl.

*Hydrocarbures à partir de la dihydro-cyclogéranylamine.* Le produit préparé par *Barbier* a été rectifié dans une colonne *Widmer* de 45 tores, sur sodium, les 5 % en tête et en fin de distillation ont été écartés.

3,540 mgr. de subst. ont donné 11,280 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,180 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> Calculé C 86,86 H 13,14%  
 Trouvé „ 86,80 „ 13,21%

7,5 gr. de ce mélange d'hydrocarbures, dissous dans 7,5 gr. d'acide acétique, ont fixé, en présence de 0,5 gr. de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams*, à 70°, 1343 cm<sup>3</sup> (20°; 730 mm.) H<sub>2</sub> (théorique: 1340 cm<sup>3</sup>), dont 50 % en 62 min.; 75 % en 135 min.; 90 % en 225 min., et la totalité en 335 min.

3,610 mgr. de subst. ont donné 11,325 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,610 mgr. H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> Calculé C 85,62 H 14,38%  
 Trouvé „ 85,86 „ 14,29%

	Mélange cyclénique	Mélange cyclanique
p. d'éb. . . . .	164—165°/732 mm.	162—163°/731 mm.
d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . .	0,8280	0,8082
n <sub>C</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,45721	1,44194
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,45988	1,44412
n <sub>F</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,46636	1,44941
(n <sub>F</sub> —n <sub>C</sub> ) × 10 <sup>4</sup> . .	91,5	74,7
(n <sub>F</sub> —n <sub>C</sub> )/d . . . .	110,5	92,4
RM <sub>D</sub> . . . . .	45,68	46,08
EM <sub>D</sub> . . . . .	— 0,03	— 0,10
EΣ <sub>F-C</sub> disp. . . . .	— 2%	— 4%
M × n <sub>D</sub> <sup>20</sup> trouvé . .	201,7	202,0
— calculé . . . . .	202,2	203,3 (cycle 7)
— „ . . . . .	201,1	202,2 (cycle 6)

*Ozonolyse du mélange cyclénique.* 10 gr. ont été traités en présence de 60 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone, à 0°, par l'oxygène ozoné à 5,5% jusqu'à refus d'absorption d'ozone. Il a été absorbé 115% de la théorie O<sub>3</sub>. Après évaporation du tétrachlorure de carbone à 15—20°, le résidu a été traité au bain-marie à 60° par un excès de perhydrol en maintenant la réaction alcaline à la phtaléine du phénol par addition progressive de solution n. de soude, en agitant vivement, puis traité en présence d'éther par une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. La fraction neutre (1,1 gr.) a été transformée en semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool à 95%, se présentait sous la forme de rosettes, pesant 0,27 gr., ayant p. de f. 222—223°, et ne montrant point de dépression du p. de f. de son mélange avec la semicarbazone obtenue de la triméthyl-α,α,α'-cyclo-

hexanone synthétique. Cependant, au terme de cristallisations répétées, la composition élémentaire est demeurée différente de celle de cette cétone. La transformation de 0,05 gr. de semicarbazone en dinitro-2,4-phénylhydrazone n'a pas donné un meilleur résultat.

2,860 mgr. de semicarbazone ont donné 0,532 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 730 mm.).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé N 21,32;    trouvé N 20,68%.

Après l'hydrolyse oxalique des écarts de semicarbazone, il a été récupéré 0,70 gr. de cétones. La triméthyl-1,1,3-cyclohexanone a été identifiée par oxydation en acide géronique<sup>1</sup>). Dans ce dessein, le produit a été traité par 8 gr. de permanganate de potassium et 6,5 gr. de carbonate de sodium dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau, à la température du laboratoire, durant 72 heures. L'excès de permanganate et les oxydes de manganèse ont été réduits par l'addition de perhydrol et la solution a été évaporée à consistance sirupeuse. Après acidification par l'acide phosphorique, au virage du rouge congo, il a été extrait à l'aide du percolateur de *Thielepape*, un mélange de produits qui a été résolu par traitement à l'hydrogénocarbonate de sodium, livrant 0,27 gr. d'acides.

Ce mélange d'acides a été dissous dans 5 cm<sup>3</sup> d'eau et additionné de 1 gr. d'acétate de cuivre. Après une heure d'ébullition, refroidissement, filtration, décomposition des sels insolubles par la solution n. d'acide sulfurique, extraction à l'éther, il a été obtenu 0,062 gr. d'acide diméthyl-1,1-glutarique, recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, p. de f. 84° (essai de mélange). Le filtrat séparé des sels de cuivre insolubles a été extrait par l'éther au percolateur, et traité ensuite par l'acétate de semicarbazide; il a été obtenu 0,117 gr. de semicarbazone de l'acide géronique, recristallisée dans l'éther acétique, ne donnant pas de dépression du p. de f. 164° en mélange avec la semicarbazone d'acide géronique résultant de l'ozonolyse de  $\beta$ -ionone<sup>2</sup>).

#### RÉSUMÉ.

La fraction d'hydrocarbures qui accompagne le cyclocitronellol et les triméthyl-cycloheptanols lorsqu'on applique la réaction d'extension cyclique de *Demjanow* à la dihydro-cyclogéranylamine, contient, à côté de triméthyl-1,1,4-cycloheptènes, du méthylène-2-triméthyl-1,1,3-cyclohexane.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie.*, S.A.;  
Vernier-Genève.

Laboratoires de Chimie théorique, technique et  
d'Electrochimie de l'Université  
(Directeur: Prof. *E. Briner*); Genève.

<sup>1</sup>) Cfr. *Masson*, C. r. **154**, 517 (1912).

<sup>2</sup>) Cfr. *Pummerer, Rebmann, Reindel*, B. **64**, 492 (1931).