

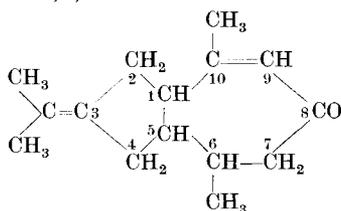
# 1. Etudes sur les matières végétales volatiles XIII<sup>1)</sup>.

## Sur les $\alpha$ - et $\beta$ -vétivones

par Y. R. Naves et E. Perrottet.

(29. XI. 40.)

A. St. Pfau et Pl. A. Plattner ont établi que les essences de vétiver renferment en proportions élevées un mélange de cétones sesquiterpéniques,  $\alpha$ -éthénoïdes, bicycliques. Ces auteurs en ont isolé, par l'intermédiaire des semicarbazones, les  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivones<sup>2)</sup>. Ils ont attribué à la  $\beta$ -vétivone la formule suivante, d'un dérivé d'un hexahydro-vétivazulène<sup>3)</sup><sup>4)</sup>:



En poursuivant ces travaux, nous avons reconnu que l' $\alpha$ -vétivone répond à la même formule plane, et nous avons recherché la nature de l'isomérisie spatiale. Plusieurs dérivés de la  $\beta$ -vétivone ont été préparés à nouveau, afin de les mieux définir et de les comparer efficacement à leurs congénères dérivés de l' $\alpha$ -vétivone. En décrivant plus tard les isomères thermostables de ces deux cétones, nous préciserons la structure du constituant principal, plus ou moins racémisé, du mélange appelé « isovétivones » par Pfau et Plattner et qui nous a paru être un isomère trans-cyclique des  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivones regardées comme produits cis-cycliques. Le présent mémoire renferme les considérations d'ordre général devant éclairer ces problèmes d'isomérisie.

Les vétivones de la formule ci-dessus possèdent trois atomes de carbone asymétriques: il existe donc quatre vétivones racémiques, en vertu de la mobilité des formes de *Sachse-Mohr* de l'heptacycle<sup>5)</sup>. Elles répondent aux formules structurales suivantes, pour lesquelles nous adaptons une nomenclature proposée par *Skita*<sup>6)</sup><sup>7)</sup>; cis- et trans- sont relatifs, en premier lieu, à la liaison pontale (1,5).

<sup>1)</sup> XIème communication: *Helv.* **23**, 912 (1940).

<sup>2)</sup> *Helv.* **22**, 640 (1939). <sup>3)</sup> *Helv.* **23**, 768 (1940).

<sup>4)</sup> Structure du vétivazulène: Pfau et Plattner, *Helv.* **19**, 865 (1936); Synthèse du vétivazulène: *ibid.* **22**, 640 (1939).

<sup>5)</sup> Mohr, J. pr. [2] **98**, 318 (1918); **103**, 316 (1922); voir aussi Baker et Ingold, *Soc.* **1923**, 122; Wightmann, *Soc.* **1925**, 1421.

<sup>6)</sup> Skita, A. **427**, 267 (1921).

<sup>7)</sup> Hüchel, Danniel, Gross et Naab, A. **502**, 100 (1933).

|                           |    |    |    |    |    |    |
|---------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Cis-vétivones . . . . .   | 1c | 5c | 6c | 1c | 5c | 6t |
| Trans-vétivones . . . . . | 1c | 5t | 6c | 1c | 5t | 6t |

Les cas d'isomérisation des sesquiterpènes vétivoniques obtenus par réduction du carbonyle selon *Wolff-Kishner* sont semblables. L'hydrogénation en tétrahydro-sesquiterpènes (vétivanes) crée un nouvel atome asymétrique en 10 et, chez les formes cis 1,5 ou 6,10, un nouveau centre d'isomérisation en 3, ce qui multiplie les cas d'isomérisation :

|                           |    |    |    |    |     |    |    |    |    |     |
|---------------------------|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|-----|
| Cis-vétivanes . . . . .   | 1c | 3c | 5c | 6c | 10c | 1c | 3t | 5c | 6c | 10c |
|                           | 1c | 3c | 5c | 6c | 10t | 1c | 3t | 5c | 6c | 10t |
|                           | 1c | 3c | 5c | 6t | 10t | 1c | 3t | 5c | 6t | 10t |
| Trans-vétivanes . . . . . | 1t | 3c | 5c | 6c | 10t |    |    |    |    |     |
|                           | 1t | 3c | 5c | 6c | 10c | 1t | 3t | 5c | 6c | 10c |
|                           | 1t | 3c | 5c | 6t | 10c |    |    |    |    |     |

soit six racémiques et quatre mésomères (soulignés).

Les dihydro-9,10-vétivols sont en nombre identique (remplacer 3 par 8) et les tétrahydro-vétivols en nombre double.

A chacune des structures trans 1t 5c 6c 10t et 1t 5c 6t 10c ne répondent qu'un alcool, qu'une amine de la série dihydro-9,10, une tétrahydro-vétivone alors qu'à chacune des autres structures correspondent deux alcools, deux amines de cette même série, deux tétrahydro-vétivones. Ceci permet de déterminer ces structures (réduction alcaline ou catalytique des cétones, réduction alcaline des oximes, etc.).

Ces processus sont classiques<sup>1)2)</sup>.

Considérons maintenant les formes limites parfaitement tétraédriques que peut prendre le cycloheptane, la forme C (ou forme bateau, f. lit, f. corbeille = *Wannenform*) et la forme Z (ou forme chaise = *Sesselform*), et dont l'interconversion (*Umklappung*) nécessite la rupture momentanée du cycle<sup>3)</sup>. Il est vraisemblable que les angles entre les valences du carbone diffèrent de l'angle tétraédrique, suivant la nature des liaisons C—C et l'encombrement des substituants. La longueur du chaînon éthénoïde des vétivones et des sesquiterpènes vétivoniques doit répondre aux constatations habituelles et différer de celle de la liaison C—C (environ 1,34 U.A. pour C=C, 1,52 U.A. pour C—C<sup>4)5)</sup>.

Toutefois, d'après les conceptions récentes<sup>6)</sup>, il est possible que la longueur des liaisons C—C avoisinant la liaison éthénoïde soit

<sup>1)</sup> *Wislicenus*, B. **34**, 2565 (1901).

<sup>2)</sup> *Hückel et Schnitzspahn*, A. **505**, 274 (1933); *Hückel, Sachs, Yantschulewitsch et Nerdel*, A. **518**, 164 (1935).

<sup>3)</sup> Formes C et Z, nomenclature: *Mills et Nixon*, Soc. **1930**, 2515.

<sup>4)</sup> *Wierl*, B. **53**, 1307, 1519 (1920); **56**, 463 (1923); *Mark et Pohland*, Z. Kryst. **62**, 103 (1925); *Pauling et Huggins*, Z. Kryst. **87**, 205 (1934); *Bayliss*, Am. Soc. **59**, 444 (1937); *Scheib et Lueg*, Z. Phys. **81**, 764 (1938); *Stuart*, Molekülstruktur **38**, 45, 69, 75, Berlin (1934).

<sup>5)</sup> Influence de la longueur C=C, comparer *Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, 73, Leipzig (1934).

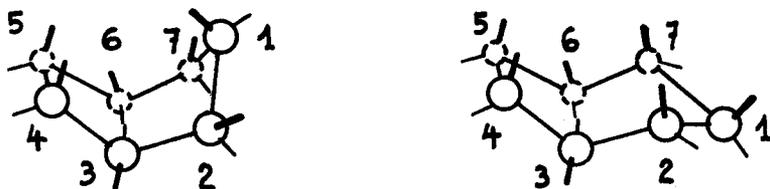
<sup>6)</sup> *Pauling, Brackway*, Am. Soc. **59**, 1223 (1937); *Pauling, Springhall et Palmer*, Am. Soc. **61**, 936 (1939); *Schomaker et Pauling*, Am. Soc. **61**, 1774 (1939); voir aussi *Burawoy*, Chem. Ind. **59**, 595 (1940).

modifiée par effet de résonance, en particulier celle de la liaison 8,9 des vétivones, incluse dans le système  $-C=C-C=O$ .

Du fait que la sphère d'action (champ de vibration) de l'atome d'hydrogène lié au carbone possède un rayon  $rm$  d'environ  $1,1 \text{ U.Å.}^1$ ) que celle du groupe  $\text{CH}_3$  a un  $rm$  de  $2,0 \text{ U.Å.}^2$ ), les possibilités structurales sont limitées en fonction de l'encombrement des H et des groupes  $\text{CH}_3$  attachés en 6 et 10 du squelette vétivanique et comporteraient des contraintes effectives sur la base des schémas tétraédriques.

Le cycle pentanique ne saurait être plan en raison des contraintes de fermeture et de déformation du cycle heptanique.

*Hermann et Mann*<sup>3)</sup> ont étudié les rapports entre la structure des cycloheptane-diols et l'encombrement des substituants. En utilisant un raisonnement calqué sur le leur, nous dégagons aisément les possibilités d'existence de vétivanes isomères.



Abandonnons provisoirement le numérotage des chaînons de la structure hydroazulénique. Chiffrons 1 l'atome de carbone par où passe le plan de symétrie des formes C et Z cycloheptaniques, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, et 1', 2', 3', 4', 5', 6', 7', les directions des liaisons extracycliques des atomes de carbone cycloheptaniques, la première série étant relative à celles qu'il conviendrait d'orienter au-dessus du cycle, la deuxième à celles qui se trouveraient au-dessous, si nous rabattions le cycle sur un plan. Chez les deux formes C et Z tétraédriques les directions 3' et 6' sont incompatibles avec l'encombrement du groupement méthyle et les molécules seraient fortement tendues par la compression qu'exerceraient l'un sur l'autre les hydrogènes fixés dans ces positions<sup>4)</sup>.

Partons d'une structure de cet ordre répondant au *type C*. Supposons que la compression des H en 3' et 6' cède par éloignement dans la mesure où les directions 1 et 4 s'infléchissent l'une vers l'autre. Nous parviendrons par évolution à une structure dans laquelle les sphères d'action de ces atomes d'hydrogène se toucheront tout juste, puis où elles seront pressées pour restituer enfin la structure initiale. On conçoit qu'il puisse exister une position intermédiaire de tension minima, résultant d'un équilibre auquel participent notamment l'énergie de répulsion des substituants et l'énergie de déviation des valences tétraédriques. A ce stade, il existe deux couples de possibilités d'attache du

<sup>1)</sup> *Mark et Pohland*, Z. Kryst. **62**, 103 (1925); *Dickinson, Dillon et Rasetti*, Phys. Rev. **34**, 582 (1929); *Patti et Nielsen* (d'après *Mack*, Am. Soc. **54**, 2143 (1932)); *Stuart*, Molekülstruktur 45, 79, Berlin (1934); *Bayliss*, Am. Soc. **59**, 444 (1937).

<sup>2)</sup> *Stuart*, Phys. Rev. **38**, 1372 (1931); Molekülstruktur 47, 68.

<sup>3)</sup> R. **57**, 643 (1938).

<sup>4)</sup> Soulignons en passant que cette orientation des liaisons 3', 6' favorise la formation et la stabilité des *dérivés tropaniques*. Les synthèses de *Robinson* de la tropinone et de l'ecgonine, la synthèse de la télodine réalisée par *Schöpf* sont particulièrement illustratives à ce sujet. Elle explique aussi la stabilité des dérivés du bicyclo-[1,2,3]-octane.

cycle pentanique réalisant des structures énergétiquement voisines, l'un suivant 2, 3, et 2', 3', l'autre suivant 4, 5 et 4', 5'. Etant donné l'encombrement du groupe CH<sub>3</sub>, 2, 3 et 2', 3' ne sont compatibles qu'avec CH<sub>3</sub> en 1' et 4', et 4, 5 et 4', 5' ne le sont qu'avec CH<sub>3</sub> en 3 et 6. Les structures probables appartiennent au type méso.

Une analyse analogue des déformations de la forme Z, partant de la forme symétrique bilatérale, met en évidence les structures les plus probables, de tension minima, fixant le cycle pentanique en 2', 3 (trans) ou en 5', 6 (trans). On ne rencontre la structure cis en 4, 5 ou 4', 5', dans la forme Z, qu'au prix de tensions notables. Elle est d'ailleurs incompatible avec l'existence des vétivones et des sesquiterpènes provenant de la réduction du carbonyle, car elle situerait la liaison éthénoïde en position trans-cyclique, au prix de tensions inadmissibles.

L'inactivité optique n'implique pas nécessairement la symétrie bilatérale par rapport au plan 3,8 vétivonique. Les structures cis des formes relâchées ne peuvent être actives au prix de déformations asymétriques, car les molécules possèdent constamment du point de vue statistique et en vertu de la mobilité des formes de *Sachse-Mohr* du cycloheptane<sup>1)</sup> autant de chances d'apparaître sous la forme de l'un ou l'autre des énantiomères<sup>2)</sup>.

En nous rapportant à la nomenclature vétivanique, les structures avantageées sont les suivantes :

— forme C déformée par la répulsion des sphères d'action des atomes d'hydrogène en 5, et 8, 6 et 10.

1c 5c 6t 10t (méso)  
1c 5c 6c 10c (méso)

— forme Z.

1c 5t 6c 10c  
1c 5t 6t 10t  
1c 5t 6c 10t  
1c 5t 6t 10c

*Pfau* et *Plattner* ont souligné que l'inactivité du dihydro-β-vétivol et du tétrahydro-β-vétivol obtenus par l'hydrogénation catalytique ne s'explique que si les deux cycles sont liés en position cis, et si l'hydrogénation dirige le groupement méthyle en 6, en cis, par rapport au méthyle en 10.

Nous avons montré qu'il est improbable, dans le cas de l'attache cis des cycles, que les groupes CH<sub>3</sub> en 6 et 10 puissent se situer en trans relativement l'un à l'autre. Le cours de l'hydrogénation des formes cis doit, quel qu'en soit l'agent, conduire à des mésoïdes. Par contre, lorsque l'attache des cycles est en trans, il n'existe pas d'obstacle du même ordre à l'orientation des CH<sub>3</sub> suivant l'une ou l'autre des directions non cycliques.

Il est notoire que, à des températures moyennes, les catalyseurs métalliques sont susceptibles de provoquer ce genre d'isomérisations<sup>3)</sup>4).

La formation des dérivés actifs semble donc comporter une stéréomutation préalable de l'attache cyclique. Les formes mésoïdes dérivant du schéma C du cycle heptanique.

<sup>1)</sup> Comparer *Mills*, *Inst. Int. Ch. Solvay*, 4. Conseil Chim. 1, Bruxelles (1931); *Wightmann*, *Soc.* 1926, 2541.

<sup>2)</sup> Les cis-diols-1,2-cyclohexanique et cycloheptanique ne sont pas dédoublables, contrairement aux trans-diols (*Derr*, *R.* 41, 318 (1922); *Godehot* et *Mousseron*, *Bl.* [5] 1, 488 (1934).

<sup>3)</sup> Voir p. ex. *Zelinsky* et *Margoliss*, *B.* 65, 1613 (1932).

<sup>4)</sup> On peut aussi expliquer cette activité par une transposition partielle en dérivés naphthaléniques (vétivalanes), cette hypothèse est moins vraisemblable.

ceci inclue le passage à la forme Z. Cette stéréomutation affecte les vétivanes et non les tétrahydro-vétivols ce qui peut s'expliquer par la constatation de *Faillebin*<sup>1)</sup> selon laquelle certains catalyseurs transforment les cétones en hydrocarbures sans passer par l'alcool.

Il est d'ailleurs possible que la présence de petites quantités d'alcools actifs nous ait échappé.

De telles stéréomutations ont été observées avec les corps renfermant le carbonyle en  $\alpha$  d'un carbone pontal et semblent être la conséquence d'énolisations. Le seul rapprochement qui nous paraisse licite est celui des stéréomutations sans hydrogénation rencontrées par *Böeseken* et *Zelinsky*, interprétées par *Bourguet*<sup>2)3)</sup>.

Venons-en maintenant aux faits expérimentaux:

L'analogie des caractères physiques et chimiques déjà reconnus sur l' $\alpha$ - et la  $\beta$ -vétivone laissait pressentir la proche parenté de ces cétones. En fait, leur déshydrogénation au moyen du sélénium donne avec des rendements similaires, du vétivazolène et l'eudalinol  $C_{14}H_{16}O$  p. de f. 85—85,5<sup>0</sup>; ceci rend vraisemblable l'identité de squelette carboné et de position du carbonyle. L'énolisation, phénomène lié à l'arrangement spatial du domaine avoisinant le carbonyle<sup>4)</sup>, suit un cours identique. La position de la liaison éthénoïde isopropylidénique- $\beta$  découle de l'ozonolyse des cétones et l'hydrogénation catalytique des sesquiterpènes vétivoniques présente une même allure.

L'étude des spectres *Raman* confirme l'identité des situations du carbonyle et des liaisons éthénoïdes dans l'une et l'autre cétones. Les fréquences principales sont:

|                                 | $\alpha$              | $\beta$ |
|---------------------------------|-----------------------|---------|
| <i>Vétivones.</i>               |                       |         |
| fréquences C=C . . . . .        | 1618 cm <sup>-1</sup> | 1610    |
|                                 | 1667                  | 1666    |
| fréquences C=O . . . . .        | 1690                  | 1683    |
| <i>Sesquiterpènes</i> . . . . . | 1626                  | 1618    |
|                                 | 1662                  | 1665    |

Au cours de l'hydrogénation catalytique de la  $\beta$ -vétivone et du dihydro- $\beta$ -vétivol p. de f. 108,5—109<sup>0</sup>, nous avons obtenu un vétivanol p. de f. 108—108,5<sup>0</sup> alors que le vétivanol décrit par *Pfau* et

<sup>1)</sup> Ann. Chim. [10] **4**, 156 (1925).

<sup>2)</sup> Bl. [4] **51**, 277 (1932).

<sup>3)</sup> Voir sur le même sujet *Kimura*, C. **1931**, I, 1476; *Zelinsky* et *Margoliss*, B. **65**, 1613 (1932); *Freudenberg*, Stereochemie, 523, Leipzig et Vienne (1932); *Goldschmidt*, Stereochemie, 85, 100, Leipzig (1933); *Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 283, 321, Leipzig (1934); *Barrett* et *Linstead*, Soc. **1936**, 611; *A. Farkas* et *L. Farkas*, Faraday **33**, 837 (1937); *Hückel*, A. **533**, 8 (1938).

<sup>4)</sup> Voir *Köhler*, *Fuson* et *Stone*, Am. Soc. **49**, 3181 (1927); *Köhler* et *Baltzly*, Am. Soc. **54**, 4015 (1932); *Köhler* et *Thompson*, Am. Soc. **55**, 3822 (1933); *Smith* et *Gruss*, Am. Soc. **59**, 804 (1937).

*Plattner* fond à 76—76,5<sup>0</sup>. Des eaux-mères de cristallisation du premier, nous avons toutefois pu obtenir l'allophanate du second, et ces deux alcools, oxydés par l'acide chromique, nous ont donné la même vétivanone. Ce sont donc des *épimères mésoïdes*. L'hypothèse la plus plausible expliquant leur génération est celle de l'intervention des catalyseurs comme agents épimérisants<sup>1)</sup>. L' $\alpha$ -vétivone ne nous a donné qu'un mélange incristallisable de vétivanols, oxydé en une seule vétivanone.

Les considérations exposées plus haut attribuent la structure cis aux vétivols inactifs, ce qui oppose les vétivones aux stéroïdes naturels qui possèdent des structures trans ainsi qu'il résulte de la mesure de leurs épaisseurs moléculaires au moyen des rayons X. Les deux cétones seraient différenciées par la position relative des méthyles et du cycle pentanique (6t 10t ou 6c 10c). D'après la règle d'*Auwers*<sup>2)</sup> les  $d$  et  $n_D$  de la série  $\alpha$  étant plus élevés que ceux de la série  $\beta$ , nous devons conclure que les éléments moléculaires  $\gamma$  sont plus ramassés.

Ayant admis la structure mésoïde des vétivanes  $\alpha$ - et  $\beta$ -, nous avons cherché à en obtenir un même produit (1c 5t 6c 10c) par l'isomérisation cis-trans pontale sous l'action du chlorure d'aluminium. *Zelinsky* et *Turowa-Pollak* ont en effet réalisé la transformation du cis-décalane en trans-décalane et celle du cis-hydrindane en trans-hydrindane au moyen de ce réactif<sup>3)</sup>.

A la vérité, la réaction est plus complexe et, ainsi que l'ont établi *Jones* et *Linstead*<sup>4)</sup>, il se fait à côté du trans-décalane un ensemble d'autres produits, parmi lesquels un diméthyl-bicyclo-[0, 3, 3]-octane (s'isomérisant en diméthyl-bicyclo-[1, 2, 3]-octane) et peut-être, un méthyl-hydrindane.

Le  $\beta$ -vétivane donne un nouvel hydrocarbure C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>, qui n'est pas un trans- $\beta$ -vétivane car, traité pendant 24 h. à 280—300<sup>0</sup> par le sélénium, cet hydrocarbure ne donne pas de vétivazulène, et ne subit aucune réaction notable. Or, on sait qu'il n'existe pas de différence appréciable dans le cours de la déshydrogénation des isomères cis et trans<sup>5)</sup>. Cette stabilité de l'hydrocarbure peut être due à une transformation en diméthyl-4,9-isopropyl-6-décalane, si nous considérons la difficile déshydrogénation des cyclanes possédant un méthyle angulaire, tel que le méthyl-9-décalane<sup>6)</sup>. On peut aussi supposer qu'il s'est formé les dérivés de l'hydrindane ou des bicyclo-octanes. Ce point fera l'objet de nouvelles études.

<sup>1)</sup> Voir *Kuhn*, in *Freudenberg*, Stereochemie, 913, Leipzig et Vienne (1933).

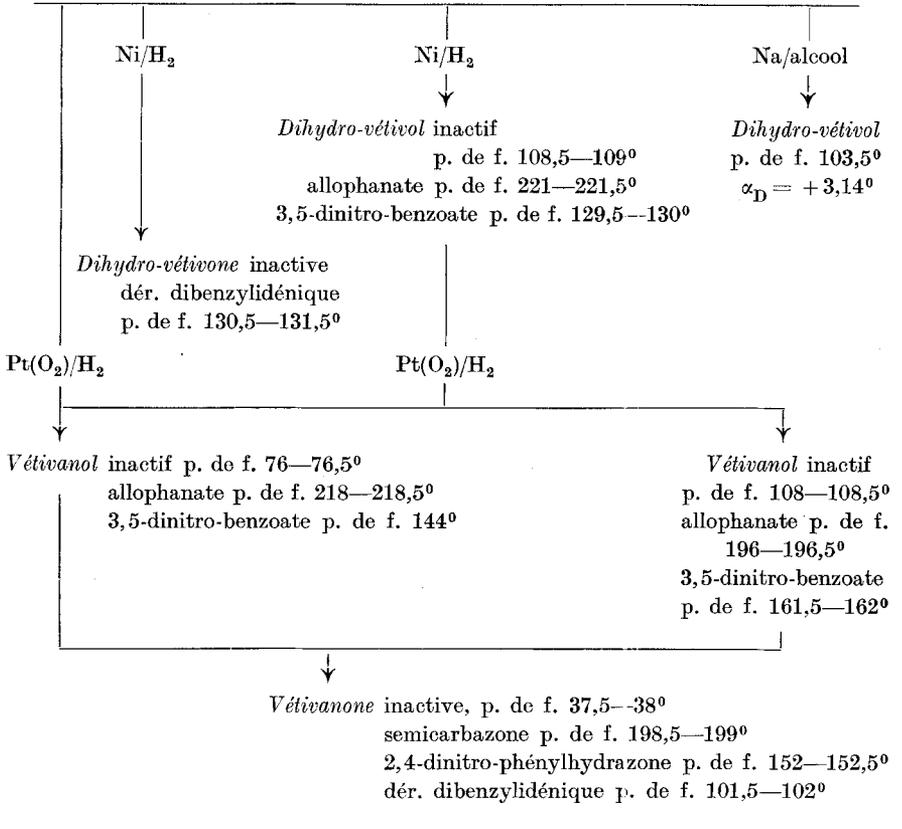
<sup>2)</sup> v. *Auwers*, A. **420**, 91 (1920), J. pr. [2] **124**, 209 (1929); *Skita*, B. **53**, 1792 (1920); *Hückel*, A. **441**, 6 (1925), Fortschr. Ch. Phys. phys. Chem. **19** [4] 45 (1925); *Haworth*, Ann. Rep. **24**, 98 (1927); *Rao*, Soc. **1929**, 1958; *Hückel*, *Sachs*, *Yantschulewitsch* et *Nerdel*, A. **518**, 166 (1935).

<sup>3)</sup> B. **58**, 1292 (1925); **62**, 1658 (1929); **65**, 1299 (1932). <sup>4)</sup> Soc. **1936**, 617.

<sup>5)</sup> Cas de la dés. catalytique, voir *Balandin*, Z. physikal. Ch. [B] **2**, 289 (1929); *Zelinsky* et *Margoliss*, B. **65**, 1613 (1932).

<sup>6)</sup> *Clemo* et *Dickinson*, Soc. **1935**, 735.

*β*-vétivone p. de f. 44—44,5°,  $[\alpha]_D = -38,92^\circ$   
 semicarbazone p. de f. 229°,  $[\alpha]_D = -71,10^\circ$   
 2,4-dinitro-phénylhydrazone p. de f. 190,5—191°



*α*-vétivone, p. de f. 51—51,5°;  $[\alpha]_D = +238,25^\circ$   
 semicarbazone p. de f. 222—223°;  $[\alpha]_D = +334,20^\circ$   
 2,4-dinitro-phénylhydrazone p. de f. 149°

Pt(O<sub>2</sub>)/H<sub>2</sub>

Vêtivanols inactifs, mél. liquide  
 dont dinitro-benzoate: huile  
 un allophanate p. de f. 225,5—226°

Vêtivanone

semicarbazone p. de f. 225—225,5°  
*α*-2,4-dinitro-phénylhydrazone p. de f. 95—95,5°  
*β*-2,4-dinitro-phénylhydrazone p. de f. 131,5—132°

L'étude physique approfondie des cétones et de leurs dérivés apporte quelques clartés dans ces domaines complexes.

Les parachors diffèrent des valeurs calculées suivant *Sugden*<sup>1)</sup>.

| Substances                        | formules        | $\gamma_{20}^{\circ}$ | P. observé | P. calculé | Diff.  |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------|------------|------------|--------|
| $\alpha$ -vétivone . . . . .      | $C_{15}H_{22}O$ | 35,53                 | 530,8      | 551,7      | - 20,9 |
| $\beta$ -vétivone . . . . .       | —               | 36,12                 | 534,8      | 551,7      | - 16,9 |
| $\alpha$ -sesquiterpène . . . . . | $C_{15}H_{24}$  | 32,97                 | 529,2      | 542,7      | - 13,5 |
| $\beta$ -sesquiterpène . . . . .  | —               | 32,74                 | 528,3      | 542,7      | - 14,4 |
| $\alpha$ -vétivane . . . . .      | $C_{15}H_{28}$  | 31,01                 | 550,9      | 564,7      | - 13,8 |
| $\beta$ -vétivane . . . . .       | —               | 29,39                 | 550,5      | 564,7      | - 14,2 |

Nous avons déjà publié des constatations analogues<sup>2)</sup>. Les hydrocarbures bicycliques parfaitement insaturés — y inclus les azulènes — possèdent des parachors voisins de la valeur estimée suivant *Sugden*<sup>3)</sup>. Nos constatations infirment la généralisation prématurée faite par *Susil Kumur Ray*<sup>4)</sup> qui avait cru pouvoir affirmer que quand deux cycles sont confondus par deux atomes, il n'y a pas modification des propriétés individuelles de chacun des cycles, les parachors comprenant la somme des incréments cycliques. Les azulènes ayant des parachors normaux, nous devons expliquer les anomalies constatées par l'effet des contraintes tensionnelles considérées précédemment. Il sera très intéressant pour l'appréciation de telles explications de connaître les parachors des cyclopentano-cycloheptanes (décahydro-azulènes) cis et trans et des octahydro-azulènes ( $\Delta 6$  ou  $\Delta 7$ )<sup>5)</sup> et de rechercher le parallélisme éventuel entre les anomalies du parachor et celles des chaleurs de combustion.

L'hydrocarbure  $C_{15}H_{28}$  obtenu par l'action du chlorure d'aluminium sur le  $\beta$ -vétivane correspond à un édifice moléculaire plus stable (moins tendu):  $\gamma_{20} = 29,61$ , d'où P. = 561,8 (P. calc. vétivane = 564,7; structure décalane = 562,3; structure hydrindane = 566,2; structure bicyclo-[0,3,3]-octane = 568,6; structure bicyclo-[1,2,3]-octane = 566,2).

Les réfractions moléculaires présentent également des anomalies notables:

<sup>1)</sup> Nous avons utilisé comme incrément du cycle  $C_7$  la valeur 4,6 (voy. *Godchot*, Bl. [5] **1**, 1153 (1934); *Godchot et Cauquil*, Publication scientifique et technique du Ministère de l'Air, Service des Recherches de l'Aéronautique, N° 7, 36, Paris (1932)).

<sup>2)</sup> *Helv.* **23**, 912 (1940).

<sup>3)</sup> *Vogel*, Soc. **1928**, 2017; *Bathnagar et Singh*, J. Ind. Chem. Soc., **6**, 263 (1929); *Susil Kumur Ray*, *ibid.*, **11**, 499 (1934); *Ruzicka, Haagen-Smit, Boekenoogen et Huyscr*, *Helv.* **14**, 1117 (1931).

<sup>4)</sup> J. Ind. Chem. Soc. **11**, 499, 671 (1934), **12**, 764 (1935). Ces constatations intéressent les dérivés du bicyclodécane-[0,4,4].

<sup>5)</sup> *Vogel*, Soc. **1938**, 1328, a donné pour la trans-bicyclo-[0,3,5]-décanone-(3) (trans-hexahydro- $\beta$ -hydrindone)  $d_4^{20} = 0,9791$ ;  $\gamma_{20} = 35,10$ , d'où P. = 343,6; P. calc. (*Sugden*) = 341,2. Or ce produit est approximativement sans tension (voir *Kandiah*, Soc. **1931**, 963; *Thorpe*, Soc. **1931**, 1028).

| Substances                | R.M. observée | R.M. calculée | EM <sub>D</sub> |
|---------------------------|---------------|---------------|-----------------|
| α-vétivone . . . . .      | 67,89         | 66,14         | + 1,75          |
| β-vétivone . . . . .      | 67,80         | 66,14         | + 1,66          |
| sesquiterpène-α . . . . . | 66,87         | 66,14         | + 0,73          |
| sesquiterpène-β . . . . . | 66,30         | 66,14         | + 0,16          |
| α-vétivane . . . . .      | 66,56         | 67,07         | - 0,51          |
| β-vétivane . . . . .      | 66,52         | 67,07         | - 0,55          |

La RM<sub>D</sub> des cétones est influencée par la conjugaison de la liaison éthénoïde et du carbonyle. L'EM<sub>D</sub> des vétivanes doit être rapproché de la valeur courante chez les cycloheptanes substitués (environ 0,20). Nous n'apercevons pas les causes de la différence observée entre les deux sesquiterpènes<sup>1)</sup>. Les valeurs de la réfraction moléculaire sont plus élevées chez l'α-vétivone, le sesquiterpène-α et l'α-vétivane par rapport à leurs isomères et témoigneraient par là que ces corps possèdent les structures les moins dissymétriques conformément à la règle d'*Auwers-Skita*<sup>2)</sup>, mais cependant les p. d'éb., d, n<sub>D</sub> régulièrement plus élevés dans cette même série postulent la conclusion contraire. Il faut donc considérer prudemment les valeurs de la réfraction moléculaire, en relation avec les caractères complexes de l'isomérisation de ces produits.

Les indications fournies par la mesure des moments de dipôle justifient les déductions tirées de l'application de la règle d'*Auwers-Skita* aux valeurs p. d'éb., d, n<sub>D</sub>, dans ce domaine où les indications des réfractions moléculaires sont confuses.

| Substances                | ε <sub>23°</sub> | P     | μ10 <sup>-18</sup> u.e.s. |
|---------------------------|------------------|-------|---------------------------|
| α-vétivone . . . . .      | 12,03            | 313,1 | 3,87                      |
| β-vétivone . . . . .      | 10,39            | 291,3 | 3,73                      |
| sesquiterpène-α . . . . . | 2,47             | 26,0  | 1,12                      |
| sesquiterpène-β . . . . . | 2,41             | 19,7  | 0,97                      |
| α-vétivane . . . . .      | 2,29             | 18,0  | 0,93                      |
| β-vétivane . . . . .      | 2,28             | 11,0  | 0,73                      |

On sait qu'en général le moment permanent des cétones s'écarte peu de  $2,7 \times 10^{-18}$ , qu'il est relevé par l'influence des liaisons éthé-

<sup>1)</sup> Il est intéressant de signaler que *Godéhot et Cauquil* (loc. cit., 30) ont trouvé EM<sub>D</sub> = -0,21 chez le méthyl-cycloheptane et -0,35 chez le méthyl-1-cycloheptène-1, mais par contre -0,76 chez le méthyl-cyclooctane et -0,29 chez le méthyl-1-cyclo-octène-1.

<sup>2)</sup> Influence de la stéréomérisation pontale: *Hückel* trouve EM<sub>D</sub> trans - EM<sub>D</sub> cis = 0,38 chez les décalanes, *Hibbit et Linstead* (Soc. 1936, 472) 0,38 chez les méthyl-9-décalanes.

noïdes proches du carbonyle et quand le carbonyle fait partie d'une chaîne fermée contrainte<sup>1)</sup>. Les valeurs constatées chez les hydrocarbures dépendent des contraintes de cyclisation, et l'influence de la déformation cyclique due à l'insaturation est nettement définie dans ces observations.

Examinons des grandeurs et des relations où les influences moléculaires dissymétriques sont moins distinctes, à l'échelle de nos connaissances actuelles.

Les valeurs des dispersions de réfraction pour l'intervalle F—C sont les suivantes:

| Substances                | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $n_F - n_C$ | $\delta = \frac{n_F - n_C}{d} 10^4$ | r. i. = $n_D - \frac{d}{2}$ |
|---------------------------|------------|------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| $\alpha$ -vétivone . . .  | 1,5370     | 1,0035     | 0,0145      | 144                                 | 1,0353                      |
| $\beta$ -vétivone . . .   | 1,5309     | 1,0001     | 0,0144      | 144                                 | 1,0309                      |
| sesquiterpène- $\alpha$ . | 1,5175     | 0,9246     | 0,0126      | 136                                 | 1,0552                      |
| sesquiterpène- $\beta$ .  | 1,5115     | 0,9240     | 0,0120      | 130                                 | 1,0495                      |
| $\alpha$ -vétivane . . .  | 1,4820     | 0,8919     | 0,0085      | 95                                  | 1,0371                      |
| $\beta$ -vétivane . . .   | 1,4757     | 0,8807     | 0,0082      | 93                                  | 1,0353                      |

Les valeurs de *Darmois*<sup>2)</sup> et le "refractive intercept"<sup>3)</sup> des hydrocarbures concordent avec les constatations faites sur un nombre élevé de produits analogues. En effet, les hydrocarbures saturés bicycliques montrent  $\delta = 93$  à  $99$  et r. i. =  $1,028$  à  $1,039$ , valeurs assez proches d'ailleurs de celles des paraffines ( $96$  à  $101$ ,  $1,0441$  à  $1,0490$ ). Des éléments de proche analogie font défaut pour les sesquiterpènes vétivoniques, mais les dioléfines non conjuguées présentent les valeurs limites suivantes:  $126$  à  $145$ ,  $1,0553$  à  $1,0675$ , et l'analogie est très satisfaisante<sup>4)</sup>.

Les principales fréquences *Raman* sont (fréquences en  $\text{cm}^{-1}$ , intensités appréciées par rapport à celles des liaisons éthénoïdes nucléaires égalées à 20):

<sup>1)</sup> *Hassel et Noeshagen*, Z. physikal. Ch. [B] **4**, 217 (1929); [B] **6**, 152 (1930); [B] **8**, 60, 461 (1930); *Donle et Volkert*, ibid., [B] **14**, 232 (1931); voir aussi *Wolff et Fuchs* in Stereochemie de *Freudenberg*, 279, Leipzig et Vienne (1932), également *Wassermann*, Dipolmoment u. Ringspannung, ibid. 793; *Stuart*, Molekülstruktur, 130, Berlin (1934).

<sup>2)</sup> C. r. **171**, 952 (1920).

<sup>3)</sup>  $n_D \sim \frac{d}{2}$ , *Ward et Kurtz*, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **22**, 560 (1938).

<sup>4)</sup> On sait que la nature du cycle reste sans influence sensible sur la valeur de *Darmois* (*Voy. Godchot, Cauquil*, C. r. **192**, 1560 (1931)). On trouve ici une illustration nouvelle de cette constatation.

| $\alpha$ -vétivone  | $\beta$ -vétivone    | sesquit. $\alpha$  | sesquit. $\beta$   | $\alpha$ -vétivane   | $\beta$ -vétivane    |
|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| —                   | 245,4                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | 275,4                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 300,18              | —                    | 290,6              | 291,7              | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | 313,4                | 313,4                |
| —                   | 358,3                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | 377,5                | 374,8                |
| —                   | 392,8                | —                  | 390,4              | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | 433,4                | 435,6                |
| —                   | —                    | 445,5              | —                  | —                    | —                    |
| 466,19              | 465,13               | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | —                    | 487,18               |
| —                   | 513,4                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | 527,3                | 527,7                |
| 570,6               | 572,4                | 573,7              | 572,5              | —                    | —                    |
| 605,5               | 607,8                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | —                    | 612,7              | —                  | 622,4                | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | —                    | 648,8                |
| 652,6               | 650,6                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 693,5               | —                    | 690,8              | 689,5              | 682,5                | 713,6                |
| 763,5               | 758,5                | 760,15             | 758,16             | 758,3                | 761,8                |
| —                   | —                    | 793,9              | —                  | —                    | —                    |
| 816,5               | —                    | —                  | —                  | 815,9                | 815,15               |
| —                   | 835,5                | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 867,6               | —                    | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 905,4               | 906,6                | —                  | —                  | 890,10               | 890,8                |
| 956,6               | 960,5                | 957,8              | 960,7              | 963,6                | 966,4                |
| —                   | 1020,6               | —                  | —                  | —                    | —                    |
| —                   | —                    | —                  | —                  | 1041,5               | 1042,3               |
| 1107,8              | 1085,8               | 1115,12            | 1114,10            | 1103,18              | 1078,14              |
| 1156,8              | 1150,10              | 1152,18            | 1150,15            | 1140,19              | 1138,13              |
| 1207,7              | { 1188,6<br>1207,7   | 1205,12            | 1205,11            | { 1167,18<br>1188,18 | { 1164,18<br>1185,18 |
| { 1244,8<br>1266,8  | { 1240,8<br>1270,6   | 1250,13            | 1295,7             | { 1237,6<br>1295,5   | 1293,5               |
| 1315,12             | 1313,7               | 1309,17            | 1311,15            | —                    | —                    |
| { 1369,10<br>1395,3 | 1371,9               | —                  | —                  | { 1358,8<br>1398,4   | { 1340,9<br>1367,10  |
| 1450,12             | { 1448,12<br>1504,11 | { 1457,8<br>1485,9 | { 1454,7<br>1487,7 | 1450,20              | { 1432,18<br>1448,20 |
| 1562,2              | —                    | 1572,9             | 1576,8             | —                    | —                    |
| 1618,20             | 1610,20              | 1626,20            | 1618,20            | —                    | —                    |
| 1667,22             | 1666,23              | 1662,20            | 1665,21            | —                    | —                    |
| 1690,16             | 1683,15              | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 2865,16             | 2865,16              | 2868,15            | 2866,15            | 2870,30              | 2868,25              |
| 2913,6              | 2912,5               | 2916,4             | 2918,5             | 2912,18              | 2911,14              |
| 2930,6              | —                    | —                  | —                  | —                    | —                    |
| 2955,5              | 2957,5               | —                  | —                  | 2950,15              | 2950,14              |
| —                   | —                    | 2970,4             | —                  | —                    | —                    |
| 3038,60             | 3035,80              | 3048,80            | 3034,50            | 3034,70              | 3033,38              |

Ces mesures mettent en évidence le parallélisme étroit de ces couples de produits.

Les fréquences du carbonyle sont respectivement inférieures de 9 à 22 à celles de la subérone et de ses dérivés méthylés<sup>1)</sup>. Il est connu que la conjugaison avec une liaison éthénoïde abaisse les fréquences de chacun des éléments. En outre, les contraintes tensionnelles qui affectent le proche domaine contribuent à l'abaissement des fréquences.

|  | fréq. C=O | fréq. C=C |
|--|-----------|-----------|
| 1-méthyl-cyclohexanone-2 . . . . .         | 1712      | —         |
| 1-méthyl-cyclohexène-1-one-6 . . . . .     | 1670      | 1638      |
| 1-éthyl-cyclohexène-1-one-6 . . . . .      | 1670      | 1636      |
| tétrahydro-carvone <sup>2)</sup> . . . . . | 1714      | —         |
| carvénone <sup>3)</sup> . . . . .          | 1673      | 1632      |
| carvone <sup>2)</sup> . . . . .            | 1680      | 1646      |
| dihydro-carvone <sup>2)</sup> . . . . .    | 1718      | 1645      |
| carvotanacétone <sup>2)</sup> . . . . .    | 1680      | 1636      |

Dans la règle, les structures bicycliques non tendues n'influencent pas notablement la fréquence du carbonyle (cis- $\alpha$ -décalone 1708, trans- $\alpha$ -décalone 1709, cis- $\beta$ -décalone 1711, trans- $\beta$ -décalone 1714<sup>4)</sup>).

La liaison éthénoïde extracyclique se manifeste par la fréquence 1665—1667 chez les vétivones et les sesquiterpènes vétivoniques. C'est bien là, en accord avec les indications tirées de l'ozonolyse, mais légèrement déprimée, la fréquence de la liaison isopropylidénique- $\beta$  telle qu'elle a été constatée sur les corps citronelliques<sup>5)</sup>, sur le géraniol et le linalol<sup>3)</sup>, etc. Il est possible que les fréquences 1572 et 1576 des sesquiterpènes, 1562 de l' $\alpha$ -vétivone soient associées à la vibration  $>C=C<$ .

Les fréquences éthénoïdes des sesquiterpènes vétivoniques sont en désaccord avec les indications d'*Hayashi*<sup>6)</sup>, ce qui paraît être la règle chez les terpénoïdes<sup>7)</sup>. Ainsi que l'a fait remarquer *Sutherland*<sup>8)</sup><sup>9)</sup>, il est imprudent d'attacher une importance excessive à la régularité des fréquences, hors d'un domaine restreint, car le champ des forces exercé

<sup>1)</sup> *Godchéot et Cauquill*, C. r. **208**, 1065 (1939).

<sup>2)</sup> *Dulou*, Bull. Inst. Pin **1934**, 214; Contribution à l'étude de quelques cétones terpéniques, 90, Bordeaux (1934).

<sup>3)</sup> *Bonino et Cella*, Mem. Accad. Italia **1932**, 3.

<sup>4)</sup> *Biquard*, C. r. **207**, 1415 (1938).

<sup>5)</sup> *Naves, Brus et Allard*, C. r. **200**, 1112 (1935), Bull. Inst. Pin **1935**, 52.

<sup>6)</sup> Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **23**, 274 (1934); **25**, 31 (1934); **27**, 99 (1935); *Matsuno et Han*, Bl. Chem. Soc. Japan **10**, 220 (1935).

<sup>7)</sup> *Angus*, Proc. Indian Acad. Sc. **8**, 535 (1938); *Naves et Perrottet*, Helv. **23**, 924 (1940).

<sup>8)</sup> Ann. Rep. Chem. Soc. **1935**, 57.

<sup>9)</sup> *Angus*, loc. cit. 533.

sur une liaison par le reste de la molécule joue un rôle important dans la nature de la vibration. Aussi devons-nous faire toutes réserves sur la valeur formelle de nos attributions de fréquences, en raison des contraintes tensionnelles que nous avons tenté de mettre en évidence précédemment. Des précisions ne peuvent être apportées que par l'étude de nombreux corps de structure voisine.

On retrouve chez divers produits bicycliques, tels que les décalanes, le décahydro-acénaphène, les fréquences du cyclohexane<sup>1)</sup>; il est par suite, intéressant de rechercher ici les fréquences caractéristiques du cyclopentane et du cycloheptane.

Les fréquences caractéristiques des cycles pentanique et heptanique ont été mises en évidence par *Godchot, Canals et Cauquil*<sup>2)</sup>. *Chiurdoglu et Guillemonat*<sup>3)</sup> ont examiné l'influence de la substitution

| C <sub>5</sub>       | C <sub>7</sub>       | α-vétivone           | β-vétivone           |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| —                    | 729—738              | { 693,5<br>763,5     | 758,5                |
| 879—889              | —                    | 905,4                | 906,6                |
| —                    | 996—1000             | 956,6                | 960,5                |
| 1032                 | —                    | —                    | 1020,6               |
| 1107—1120            | —                    | { 1107,8<br>1156,8   | { 1085,8<br>1150,10  |
| 1205                 | —                    | 1207,7               | { 1188,6<br>1207,7   |
| 1290                 | 1273—1282            | { 1244,8<br>1266,8   | { 1240,8<br>1270,6   |
| 1440—1450            | 1440—1450            | 1450,12              | { 1448,12<br>1504,11 |
| sesquit. α           | sesquit. β           | α-vétivane           | β-vétivane           |
| { 690,8<br>760,15    | { 689,5<br>758,16    | { 682,5<br>758,3     | { 713,6<br>761,8     |
| —                    | —                    | 890,10               | 890,8                |
| 957,8                | 960,7                | 963,6                | 966,4                |
| —                    | —                    | —                    | —                    |
| { 1115,12<br>1152,18 | { 1114,10<br>1150,15 | { 1103,18<br>1140,19 | { 1078,14<br>1138,13 |
| 1205,12              | 1205,11              | { 1167,18<br>1188,18 | { 1164,18<br>1185,18 |
| 1255,7               | 1295,7               | { 1237,6<br>1295,5   | 1293,5               |
| { 1457,8<br>1485,9   | { 1454,7<br>1487,7   | 1450,20              | { 1432,18<br>1448,20 |

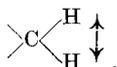
<sup>1)</sup> *Mukerji*, *Nature* **134**, 811 (1934); *Jatkar*, *Indian J. Phys.* **9**, 545 (1935); *Matsuno et Han*, *Bl. Chem. Soc. Japan* **11**, 576 (1936).

<sup>2)</sup> *C. r.* **194**, 1574 (1932); **196**, 780 (1933); **197**, 1407 (1933); *Godchot et Cauquil*, *C. r.* **208**, 1065 (1939). <sup>3)</sup> *Bl. [5]* **5**, 1329 (1938).

en 1,2 et noté que les dérivés cis-disubstitués possèdent une raie forte entre 1107 et 1120, qui n'existe pas chez l'isomère trans.

Le tableau page 15 renferme ces caractéristiques et les attributions extraites des spectres vétivoniques et vétivaniques.

La fréquence 1440—1450 caractérise la vibration de déformation



Elle semble être dédoublée chez la plupart des produits examinés, ce qui serait en corrélation avec les contraintes nées de l'encombrement des atomes d'hydrogène et marque l'existence de plusieurs types de  $\text{CH}_2$ <sup>1)</sup>. A ce titre, la série  $\alpha$  semble être moins affectée, hormis l'analogie des deux sesquiterpènes qui rompt ici comme par certaines discordances physiques, le parallélisme des caractères des deux séries de produits.

Les fréquences 1205 cyclopentanique, 1273—1282 cycloheptanique caractérisent des raies essentiellement cyclaniques<sup>2)</sup>.

Les fréquences caractéristiques de la grandeur du cycle, obéissant à la loi<sup>3)</sup>

$$f^2 \times n \times 10^{-5} = 38,5$$

se retrouvent ici, mais influencées par les chaînes latérales. Ceci constitue une vérification nouvelle de l'indépendance des vibrations propres à chaque cycle.

Nous pouvons admettre comme fréquences caractéristiques du système vétivanique:

$$690(713) - 760, 890, 955 - 966, 1164 - 1188, 1295.$$

En outre, nous rencontrons dans tous les produits des fréquences 1085—1156, proches des fréquences relevées par *Chiurdoglu* et *Guillemonat* chez les cyclopentane-cis-1,2-disubstitués. Il est possible qu'elles traduisent l'attache des deux cycles en cis.

En somme, les spectres des éléments de chaque paire de produits possèdent approximativement le même nombre de raies de fréquences et d'intensités voisines. La plupart des différences de fréquences sont comprises dans les limites de l'erreur expérimentale. Les anomalies vérifiées sur deux spectres au moins et hormis les dédoublements de fréquence, suffisamment apparents, sont marquées en chiffres gras. La singularité la plus remarquable est la fréquence 487, correspondant à une raie de forte intensité chez le  $\beta$ -vétivane, et qui n'aurait d'analogie que dans la fréquence 513 de la  $\beta$ -vétivone. Les vétivones se distinguent nettement dans le domaine des raies de basse fréquence.

<sup>1)</sup> Comparer *Bonino* et *Cella*, Atti R. Accad. Lincei, Roma [6] **15**, 572 (1932).

<sup>2)</sup> *Godchol*, *Canals* et *Cauquil*, C. r. **196**, 780 (1933).

<sup>3)</sup> *Godchol*, *Canals* et *Cauquil*, C. r. **194**, 1574 (1932); *Aubert*, C. r. **203**, 661 (1936).

Les courbes d'absorption ultra-violette des deux cétones sont semblables. L' $\alpha$ -vétivone est plus intensément colorée que la  $\beta$ -vétivone.

Dans la règle, les cétones qui possèdent une liaison éthénoïde dans le cycle cétonique et en  $\alpha$  du C=O, possèdent deux maxima d'absorption, l'un vers 240 m $\mu$  (log.  $\epsilon_{\max}$ : environ 4,0), l'autre vers 330 m $\mu$  (log.  $\epsilon_{\max}$ : environ 1,50 à 2,10). En voici des exemples<sup>1)</sup>:

| Substance                                  | $\lambda_{\max}$ . | log. $\epsilon_{\max}$ . | $\lambda_{\max}$ . | log. $\epsilon_{\max}$ . | Solvant |
|--|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|---------|
| Pipéritone <sup>2)3)4)</sup> . . . . .     | 225,3              | 4,25                     | 333,0              | 1,54                     | hexane  |
| Carvone <sup>2)5)</sup> . . . . .          | 229,5              | 4,28                     | 331,8              | 1,56                     | hexane  |
| Carvénone <sup>2)3)</sup> . . . . .        | —                  | —                        | 311,9              | 1,69                     | alcool  |
| Cryptone <sup>2)</sup> . . . . .           | 220,1              | 4,22                     | 321,6              | 1,36                     | hexane  |
| $\alpha$ -Cypérone <sup>6)</sup> . . . . . | 251,0              | 4,28                     | 312,0              | 2,07                     | ?       |
| Erémophilone <sup>6)</sup> . . . . .       | 243,0              | 3,90                     | 319,0              | 1,89                     | ?       |
| Cholesténone <sup>7)</sup> . . . . .       | 243,0              | 4,30                     | 312,0              | 2,07                     | alcool  |

Nous relevons pour les vétivones:

|                              | $\lambda_{\max}$ . | $\lambda_{\max}$ . | log. $\epsilon_{\max}$ . | Solvant |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|---------|
| $\alpha$ -vétivone . . . . . | inf. à 290         | 328                | 2,22                     | hexane  |
| $\beta$ -vétivone . . . . .  | inf. à 270         | 330                | 1,52                     | hexane  |

Morton, Hassan et Calloway<sup>8)</sup>, révisant les observations faites sur un nombre élevé de produits carbonylés éthénoïdes, ont admis que les différents niveaux d'énergie qui caractérisent  $>C=O$  et  $>C=C<$  sont les mêmes, et ils ont attribué les bandes d'absorption de grande longueur d'onde à  $>C=O$ , les autres à  $>C=C<$ , s'influençant respectivement.

La liaison isopropylidénique- $\beta$  est trop éloignée pour qu'elle puisse influencer les vibrations du carbonyle. D'après les analogies, la

<sup>1)</sup> Voir aussi et notamment les cétones stéroïdes (références) in *Dimroth, Z. angew. Ch.* **52**, 545 (1939). Cas de la cyclo-penténo-cyclo-heptanone (Bicyclo-[0,3,5]-decène-1(3) ou 4-one-(6)) voir *Hückel et Schnitzspahn, A.* **505**, 274 (1933). La courbe d'absorption de ce produit présente deux maxima, l'un plat, vers 330 m $\mu$ , l'autre très pointu à 250 m $\mu$ .

<sup>2)</sup> *Cooke et Macbeth, Soc.* **1938**, 1410; aussi *Mohler et Lohr, Helv.* **20**, 1184 (1937).

<sup>3)</sup> *Lowry et Lishmund, Soc.* **1935**, 1315.

<sup>4)</sup> *Walker et Read, Soc.* **1934**, 240.

<sup>5)</sup> *Mohler, Helv.* **20**, 291 (1937).

<sup>6)</sup> *Gillam, Soc.* **1936**, 677.

<sup>7)</sup> *Heilbronn, Morton et Sexton, Soc.* **1928**, 719; voir aussi *Menschik, Page et Bossert, A.* **495**, 225 (1933).

<sup>8)</sup> *Soc.* **1934**, 897.

grandeur du cycle ne semble guère devoir intervenir<sup>1)</sup>. L'absorption intense de l' $\alpha$ -vétivone témoigne d'une incidence particulièrement forte de la liaison éthénoïde ou des tensions de liaisons affectant le proche domaine<sup>2)</sup>. L'étalement de l'absorption semble l'indice de l'intervention de plusieurs facteurs très actifs. On peut interpréter les irrégularités de la courbe comme correspondant à une structure de bandes fines<sup>3)</sup>.

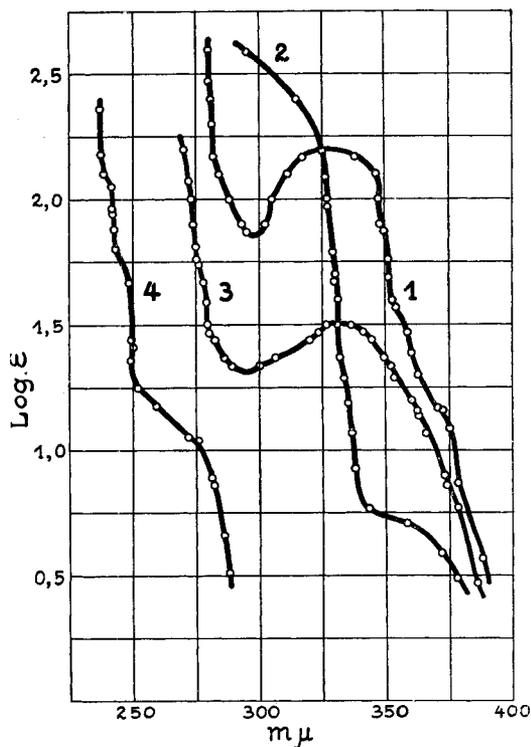


Fig. 1.

Un fait particulièrement remarquable est le déplacement de l'absorption d'environ 80 m μ vers le visible pour le sesquiterpène  $\alpha$  par rapport à son congénère. Ce phénomène doit être rapproché de l'exaltation élevée de la réfraction moléculaire ( $EM_D = 0,73$ , contre 0,16 pour le sesquiterpène  $\beta$ ).

Le mécanisme de l'absorption ultra-violette est déterminé, au premier chef, par l'insaturation, et l'on admet généralement que la conjugaison est la condition essentielle d'une absorption sélective

<sup>1)</sup> Ramart-Lucas et Gruney, C. r. **195**, 959 (1932); Ramart-Lucas et Hoch, Ann. Chim. [8] **17**, 207 (1932); Förster, Skrabal et Wagner, Z. El. Ch. **43**, 290 (1937).

<sup>2)</sup> Comparer à l'interprétation du spectre de l' $\alpha$ -thuyone: Mohler et Lohr, Helv. **20**, 1183 (1937). <sup>3)</sup> ibid. 1184.

intense. Telle n'est pas l'explication de l'anomalie présente que nous pouvons rapprocher de celles des spectres du cadinène et de l'iso-cadinène<sup>1</sup>), des spectres de l' $\alpha$ -camphorène et de l'iso-tricyclo- $\alpha$ -camphorène<sup>2</sup>). Nous excluons une modification du sesquiterpène  $\alpha$  (oxydation, polymérisation, isomérisation). Nous ne pouvons attribuer jusqu'à présent une telle absorption sélective à un effet précis. Il est possible que l'élimination du carbonyle déplaçant le centre chromophorique de la molécule ait aussi accru les contraintes tensionnelles, ou que l'effet bathochrome dépende d'un enroulement moléculaire propre à la série  $\alpha$  (fixation 4,5 sur le schéma C-cycloheptanique).

Les vétivanes ne possèdent pas d'absorption notable au-dessus de 210  $m\mu$ .

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothée Hohl*. Les p. de f. et p. d'éb. s'entendent corrigés. Sauf indication contraire, les p. de f. ont été déterminés au capillaire. Ceux des semicarbazones, des dinitro-phénylhydrazones et des allophanates, tous corps de cette série qui sont altérables au cours d'un chauffage prolongé, ont été déterminés dans un bain préchauffé à 8—6° au-dessous du p. de f.,  $d_t = 2^\circ/\text{min}$ .

Méthodes de mesures physiques voir *Helv.* **23**, 915 (1940).

Le mélange brut des semicarbazones obtenu comme décrit par *Pfau* et *Plattner* a été recristallisé dans l'acide acétique. La solution dépose d'abord la semicarbazone de l' $\alpha$ -vétivone, ensuite celle de la  $\beta$ -vétivone, enfin celles des iso-vétivones. La semicarbazone de l' $\alpha$ -vétivone recristallisée dans l'éthanol absolu est un produit homogène vis-à-vis d'essais de recristallisation dans l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le chloroforme, le dioxane et se présente sous la forme de petits cristaux durs, formant une poudre dense, de couleur jaune pâle, p. de f. 222—223°;  $[\alpha]_D$  ( $c = 4\%$ , acide acétique) = +334,20° (à  $\pm 0,40^\circ$ ).

La semicarbazone de la  $\beta$ -vétivone recristallisée dans la pyridine anhydre se présente sous la forme de feuillets brillants, d'aspect nacré, formant une poudre blanche légère, p. de f. 228—229°;  $[\alpha]_D$  ( $c = 4\%$ , acide acétique) = -71,10° (à  $\pm 0,20^\circ$ ).

#### 2,4-dinitro-phénylhydrazones des $\alpha$ - et $\beta$ -vétivones.

0,5 gr. de semicarbazone dans 5  $\text{cm}^3$  d'éthanol à 95% ont été additionnés de 0,3  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique puis de 0,42 gr. (110% de la théorie) de dinitro-phénylhydrazine pulvérisée. Après quinze minutes de trituration, le mélange a été porté un temps égal au b.-m., refroidi, évaporé à sec dans un courant d'air et la dinitro-phénylhydrazone a été extraite au benzène froid.

Nous avons obtenu 0,65 gr. de dinitro-phénylhydrazone de l' $\alpha$ -vétivone recristallisée dans un mélange de benzène et d'éther acétique, cristaux rouge rubis, p. de f. 149°<sup>3</sup>).

<sup>1</sup>) *Morton et de Gouveia*, *Soc.* **1934**, 922.

<sup>2</sup>) *ibid.* 928.

<sup>3</sup>) La dinitro-phénylhydrazone de l' $\alpha$ -ionone a p. de f. 151°, le mélange à parties égales a p. de f. 122—125°, les mélanges 25/75, 127—132°.

3,784 mgr. subst. ont donné 8,793 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,272 mgr. H<sub>2</sub>O

4,690 mgr. subst. ont donné 0,5929 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17,5°; 724 mm.)

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 63,28 H 6,58 N 14,07 %  
 Trouvé ,, 63,38 ,, 6,72 ,, 14,15 %

La pureté de cette préparation a été éprouvée par chromatographie en solution benzénique sur colonne d'alumine (standardisée selon *Brockmann (Merck)*) et élution par un mélange de benzène et d'alcool.

La 2,4-dinitro-phénylhydrazone de la β-vétivone, recristallisée dans l'éther acétique, se présente sous la forme d'une poudre orangé foncé, dense, de p. de f. 190,5—191°. Sa pureté a été éprouvée par chromatographie.

4,005 mgr. subst. ont donné 9,302 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,315 mgr. H<sub>2</sub>O

4,615 mgr. subst. ont donné 0,5782 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°; 723 mm.)

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Calculé C 63,26 H 6,58 N 14,07 %  
 Trouvé ,, 63,34 ,, 6,47 ,, 14,03 %

*α- et β-vétivones régénérées de leurs semicarbazones.*

Le mélange de 50 gr. de semicarbazone avec la solution de 50 gr. d'anhydride phtalique dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau a été porté au reflux durant 8 h. Après le traitement habituel, les cétones brutes ont été distillées en atmosphère d'anhydride carbonique et nous avons obtenu en moyenne 36 à 38 gr. de produit distillant entre 150 et 175°/4 mm. (82—84 % th.). Ces distillats ont été lavés à neutralité puis rectifiés à l'aide d'une colonne *Widmer* de 240 mm. de hauteur active.

*α-Vétivone* — p. d'éb. 126—127°/0,85 mm.; 144—144,5°/2,0 mm.

Le liquide se prend rapidement en masse. Après recristallisation dans le pentane, nous avons obtenu 90 % du distillat sous forme de petits cristaux incolores, durs, p. de f. 51—51,5°, s'altérant rapidement à l'air en prenant une structure molle, gommeuse, une teinte jaunâtre.

3,718 mgr. subst. ont donné 11,256 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,397 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O Calculé C 82,50 H 10,16 %  
 Trouvé ,, 82,57 ,, 10,22 %

*β-Vétivone* — p. d'éb. 130—132°/1,15 mm.; 141—142°/2 mm.

Le liquide distillé se prend immédiatement en masse; les fractions moyennes fondent d'emblée à 44°. Le distillat est recristallisé dans le pentane et livre de petits cristaux incolores, durs, p. de f. 44—44,5°.

4,100 mgr. subst. ont donné 12,375 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,848 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O Calculé C 82,50 H 10,16 %  
 Trouvé ,, 82,32 ,, 10,50 %

Les autres caractères physiques élémentaires de ces cétones sont les suivants:

|  | α-vétivone                | β-vétivone                                     |
|--|---------------------------|--|
| d <sub>4</sub> <sup>20</sup> (surfusion) . . . . . | 1,0035                    | 1,0001 (d <sub>4</sub> <sup>45</sup> = 0,9804) |
| n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (surfusion) . . . . . | 1,5370                    | 1,5309 (n <sub>D</sub> <sup>45</sup> = 1,5216) |
| [α] <sub>D</sub> . . . . .                         | +238,25° (c = 6,934 alc.) | -38,92° (c = 10,62 alcool)                     |

Au contact d'une solution d'iode de magnésium-méthyle dans l'anisol, à la concentration 1,046-n., à 25° (un chauffage de 5 minutes à 80° n'entraîne aucune modification volumétrique), les résultats suivants ont été observés :

3,860 mgr. d' $\alpha$ -vétivone ont donné 0,2368 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (25°; 727,5 mm.), 0,574 H actif  
 3,160 mgr. de  $\beta$ -vétivone ont donné 0,1839 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (25,5°; 729 mm.), 0,568 H actif

L'odeur de ces cétones est très différenciée. L' $\alpha$ -vétivone possède une note caractéristique de vétiver, adoucie, très agréable, mais puissante et chaude, l'odeur de la  $\beta$ -vétivone est relativement faible, styracée et légumineuse.

Les réactions colorées suivantes ont été observées :

| Réactif                                      | $\alpha$ -vétivone                    | $\beta$ -vétivone                |
|--|---------------------------------------|----------------------------------|
| potasse alcoolique 0,5-n.                    | jaune intense virant au rouge orangé  | incolore                         |
| Réactif de <i>Legal</i> au nitroprussiate    |                                       |                                  |
| 1 — a) avec potasse . . . . .                | saumon intense virant au rouge cerise | violet intense virant lie de vin |
| b) après addition d'acide acétique . . . . . | idem                                  | faible teinte bleue              |
| 2 — avec pipéridine                          | pas de coloration                     | pas de coloration                |

L'acide sulfurique concentré donne avec les deux cétones des solutions jaunâtres à fluorescence verte, la dilution de ces solutions dans l'eau atténue couleur et fluorescence. Les deux cétones décolorent la solution chloroformique de brome, colorent en vert jaune pâle la solution chloroformique de tétranitrométhane, et ne donnent aucune coloration avec la solution alcoolique de chlorure ferrique.

Par action de la semicarbazide en présence de pyridine, les deux cétones restituent les semicarbazones initiales,  $[\alpha]_D$ , en solution acétique, c = 4%, respectivement +335° et -71°.

*Déshydrogénation de l' $\alpha$ -vétivone au moyen de sélénium.*

15,2 gr. de cétone additionnés de 12 gr. de sélénium en poudre ont été portés en l'espace de 8 h. de 260 à 280°, puis en 24 h. de 280 à 330°. Du distillat (6,75 gr.), obtenu par entraînement dans la vapeur d'eau de l'extrait éthéré, nous avons extrait par l'action successive de la solution de soude à 3%, puis de la lessive de *Claisen*, 0,20 gr. de phénols, et de la fraction neutre résultante, au moyen du traitement classique à l'acide phosphorique, 0,52 gr. de vétivazulène.

Le vétivazulène purifié par chromatographie dans le cyclohexane sur alumine *Brockmann* (pesant 0,35 gr.) a été identifié par le picrate p. de f. 122—122,5° (essai de mélange). Le rendement en vétivazulène s'établit donc à 2,3%, alors que la  $\beta$ -vétivone, traitée dans les mêmes conditions fournit 3% de vétivazulène.

La fraction phénolique distille entre 154 et 170°/1,8 mm. et se solidifie par refroidissement. Recristallisée dans l'éther de pétrole

elle fond à 85—85,5<sup>0</sup>. Son identité avec l'eudalinol isolé par *Pfau* et *Plattner* des produits de déshydrogénation de la série  $\beta$ -vétivonique<sup>1)</sup>, est confirmée par la préparation de la phényluréthane p. de f. 135<sup>0</sup>.

De la fraction neutre non azulénique, nous n'avons pu obtenir ni picrate, ni styphnate définis.

### Ozonolyses des $\alpha$ - et $\beta$ -vétivones.

Les ozonolyses ont été pratiquées en suivant les indications de *Doeuve*<sup>2)</sup>, en solution dans l'acide acétique aqueux, et sur 0,01 mol. L'aldéhyde formique a été évalué au moyen de la technique colorimétrique classique de *Gross-Bohle*<sup>3)</sup>, l'acide formique selon *Liebig-Varet*<sup>4)</sup>. L'acétone isolée suivant *Kuhn* et *Roth*<sup>5)</sup> a été dosée selon *Messinger-Vortmann*<sup>5)6)</sup>. Nous avons examiné, parallèlement, le comportement des  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivanes.

| Produit                | temps              | Conc. O <sub>3</sub><br>% | acétone<br>(mol.) | ald.<br>formique<br>(mol.) | acide<br>formique<br>(mol.) |
|------------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|
| $\alpha$ -vétivone . . |                    | 4                         | 0,97              | 0,27                       | non dosé                    |
| $\alpha$ -vétivone . . |                    | 5,4                       | 0,96              | 0,32                       | 0,08                        |
| $\beta$ -vétivone . .  |                    | 5,4                       | 0,93              | 0,19                       | 0,07                        |
| $\alpha$ -vétivane . . | 2 h. - 5 lit.5/h.  | 5,4                       | traces            | 0,26                       | 0,11                        |
| $\beta$ -vétivane . .  | 2 h. id.           | 3,0                       | traces            | 0,13                       | 0,04                        |
| $\beta$ -vétivane . .  | 4 h. - 5 lit. 5/h. | 5,4                       | traces            | 0,22                       | 0,08                        |

Concentration uniforme 0,01 mol. dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique additionnés de 2 cm<sup>3</sup> d'eau. Les produits se trouvaient en suspension.

Au cours de l'ozonolyse des cétones, il se produit un dégagement de gaz carbonique, ainsi que l'ont signalé *Pfau* et *Plattner* pour la  $\beta$ -vétivone<sup>7)</sup> (0,14 mol.). Nous ne l'avons pas évalué, il résulte de la structure  $\alpha$ -éthénoïde. La formation d'acide glyoxylique par ozonolyse de l'énol est défavorisée par le milieu acide; la présence de cet aldéhyde ne perturberait d'ailleurs pas le dosage de l'aldéhyde formique<sup>8)</sup>.

Nos essais ajoutent aux critiques accumulées contre la réaction de *Harries*<sup>9)</sup> appliquée à la détection du groupe méthylène terminal<sup>10)</sup>.

1) *Helv.* **23**, 782 (1940).

2) *Bl.* [4] **45**, 140 (1929), [5] **3**, 613 (1936).

3) *Z. Unters. Nahr.* **14**, 89 (1907).

4) *Bl.* [3] **33**, 957 (1905). 5) *B.* **65**, 1291 (1932).

6) *Voy. Meyer*, *Nachweis und Bestimmung organ. Verbindungen*, 61, Berlin (1933).

7) *Helv.* **23**, 785 (1940).

8) *Doeuve*, *Bl.* [5] **3**, 613 (1936).

9) *Harries*, *B.* **36**, 1933 (1903); *A.* **343**, 346 (1905).

10) *Blair* et *Wheeler*, *J. Soc. Chem. Ind.* **42**, 343, 347 T (1923); *Briner* et collaborateurs, *Helv.* **12**, 154, 181, 529, 786 (1929); *Escourrou*, *Bl.* [4] **43**, 1088 (1928); *Kuhn* et *Roth*, *B.* **65**, 1291 (1932); *Clemo* et *McDonald*, *Soc.* **1935**, 1294; *Durland* et *Adkins*, *Am. Soc.* **61**, 429 (1939).

Ainsi que l'a fait l'un de nous en expurgeant la chimie des corps citronelliques d'hypothèses structurales aventurées<sup>1)</sup>, on doit préférer, pour situer l'emplacement des liaisons dans un chaînon propylidénique, les indications de l'effet *Raman* à celles de l'ozonolyse « quantitative ».

*Sesquiterpènes obtenus par réduction selon Wolff-Kishner des semicarbazones des vétivones.*

Nous avons opéré chaque fois sur 20 gr. de semicarbazone, suivant le mode opératoire déjà utilisé par *Pfau* et *Plattner*<sup>2)</sup>.

| sesquiterpène de             | l' $\alpha$ -vétivone | de la $\beta$ -vétivone |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Rendements (% th.) . . . . . | 6,15 gr. (41,6)       | 7,4 gr. (50)            |
| p. d'éb. . . . .             | 124°/4,2 mm.          | 103—103,5°/2,8 mm.      |
| $d_4^{20}$ . . . . .         | 0,9244                | 0,9240                  |
| $n_D^{20}$ . . . . .         | 1,5171                | 1,5112                  |
| $\alpha_D$ . . . . .         | + 98,64°              | — 33,76°                |

3,718 mgr. du sesquiterpène  $\alpha$  ont donné 12,010 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,000 mgr. H<sub>2</sub>O  
 3,513 mgr. du sesquiterpène  $\beta$  ont donné 11,372 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,787 mgr. H<sub>2</sub>O

$C_{15}H_{24}$     Calculé C 88,15    H 11,85%  
 Trouvé „ 88,10; 88,29    „ 12,04; 12,06%

Le sesquiterpène  $\alpha$  donne, au contact d'une solution chloroformique de brome, une coloration bleu intense, virant au vert olive, le sesquiterpène  $\beta$  décolore le réactif, sans plus.

*Vétivanes obtenus par hydrogénation catalytique des sesquiterpènes.*

L'hydrogénation des sesquiterpènes en milieu acétique, à 70°, sur Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* est aisée, elle suit un cours identique pour les deux isomères. (En % de la quantité d'hydrogène théorique: 50 en 40 min., 75 en 66 min., 90 en 85 min., 100 (arrêt) en 105 min.) Les produits obtenus ne montrent pas de variation sensible de  $n_D$  par distillation sur sodium.

$\alpha$ -vétivane: p. d'éb. 102—103°/2,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8919$ ;  $n_D^{20} = 1,4820$ ;  $\alpha_D = -3,21^\circ$   
 4,493 mgr. subst. ont donné 14,262 mgr. CO<sub>2</sub> et 5,502 mgr. H<sub>2</sub>O

$C_{15}H_{28}$     Calculé C 86,44    H 13,56%  
 Trouvé „ 86,57    „ 13,70%

$\beta$ -vétivane: p. d'éb. 101—102°/2,3 mm.;  $d_4^{20} = 0,8807$ ;  $n_D^{20} = 1,4757$ ;  $\alpha_D = -2,96^\circ$   
 4,010 mgr. subst. ont donné 12,733 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,876 mgr. H<sub>2</sub>O

$C_{15}H_{28}$     Calculé C 86,44    H 13,56%  
 Trouvé „ 86,60    „ 13,60%

Ces hydrocarbures ne donnent aucune coloration au contact de solutions chloroformiques de brome et de tétranitrométhane.

<sup>1)</sup> *Naves, Brus et Allard, C. r.* **200**, 1112 (1935).

<sup>2)</sup> *Helv.* **22**, 650 (1939); *Wolff, B.* **44**, 2760 (1911); *A.* **394**, 87 (1912); *Kishner, C.* **1911**, II, 363.

*Vétivanes obtenus par hydrogénation catalytique des vétivones.*

Les vétivones ont été hydrogénées dans des conditions strictement identiques, sur Pt(O<sub>2</sub>) Adams (10 gr. de cétone, 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et 5 cm<sup>3</sup> d'eau, 8,5 gr. d'un catalyseur utilisé préalablement à de nombreuses hydrogénations). Le cours des hydrogénations est noté en % de 3 mol. H<sub>2</sub> :

|                |        |        |     |        |     |
|----------------|--------|--------|-----|--------|-----|
| Temps. . . .   | 0 h 15 | 0 h 30 | 1 h | 1 h 30 | 2 h |
| α-vétivone . . | 29,5   | 60,1   | 109 | 113    | 114 |
| β-vétivone . . | 29,9   | 58,3   | 104 | 118    | 118 |

Répétées sur 75 gr. de chaque cétone, les opérations ont suivi des cours similaires. Nous avons obtenu par distillation :

|                  | hydrocarbures | alcools bruts |
|------------------|---------------|---------------|
| α-vétivone . . . | 18 gr.        | 61 gr.        |
| β-vétivone . . . | 20 gr.        | 60 gr.        |

Les produits rectifiés sur sodium possèdent des caractères semblables à ceux des préparations décrites plus haut :

α-vétivane: p. d'éb. 106°/2,4 mm.;  $d_4^{20} = 0,8908$ ;  $n_D^{20} = 1,4812$ ;  $\alpha_D = -3,92^\circ$

β-vétivane: p. d'éb. 94—94,5°/1,65 mm.;  $d_4^{20} = 0,8803$ ;  $n_D^{20} = 1,4752$ ;  $\alpha_D = -1,85^\circ$

4,271 mgr. d'α-vétivane ont donné 13,556 mgr. CO<sub>2</sub> et 5,157 mgr. H<sub>2</sub>O

3,407 mgr. de β-vétivane ont donné 10,825 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,073 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub> Calculé C 86,44 H 13,56%

Trouvé „ 86,56; 86,65 „ 13,37; 13,69%

Ces caractères sont voisins de ceux relevés par *Ruzicka* et *Haagen-Smit* sur les hydrocarbures isomères: décahydro-S-gaïazulène et décahydro-Se-gaïazulène<sup>1)</sup>

|                               | $d_4^{15}$ | $n_D^{15}$ |
|-------------------------------|------------|------------|
| Décahydro-S-gaïazulène . . .  | 0,8823     | 1,4790     |
| Décahydro-Se-gaïazulène . . . | 0,8798     | 1,4783     |

*Essai d'isomérisation du β-vétivane.*

15 gr. de β-vétivane ont été additionnés de 12 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé, en agitant sous un courant d'eau, et le mélange maintenu durant 72 heures à la température du laboratoire. Le produit débarassé de réactif et rectifié par distillation, a livré 12,4 gr. de fractions à caractères identiques :

<sup>1)</sup> Helv. **14**, 1113 (1931).

p. d'éb. 98—99°/3,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8646$ ;  $n_D^{20} = 1,4699$ ;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ,

$$n_F - n_C = 88 \times 10^{-4}; \delta = 101,7$$

4,115 mgr. subst. ont donné 13,005 mgr. CO<sub>2</sub> et 5,060 mgr. H<sub>2</sub>O

|                                 |         |          |           |
|---------------------------------|---------|----------|-----------|
| C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> | Calculé | C 86,44  | H 13,55%  |
|                                 | Trouvé  | ,, 86,19 | ,, 13,76% |

R. M. trouvée = 67,08; R. M. calculée pour C<sub>15</sub>H<sub>28</sub> sat. = 67,07

10 gr. de ce produit ont été chauffés avec 10 gr. de sélénium durant 24 heures, à 280—300°, sous un léger courant de gaz carbonique. Il ne s'est dégagé que des traces d'hydrogène sélénié, et le produit, repris par le pentane et fractionné par distillation s'est révélé à peu près inchangé ( $d_4^{20} = 0,8641$ ;  $n_D^{20} = 1,4704$ ;  $\delta = 102,0$ ).

#### *Tétrahydro-β-vétivols (β-vétivanols).*

Un tétrahydro-vétivol a été décrit par *Pfau* et *Plattner*, p. de f. 76—76,5°<sup>1)</sup>.

La fraction alcoolique p. d'éb. 130—134°/2,3 mm. obtenue par l'hydrogénation de la β-vétivone, se prend en masse dès refroidissement et fond entre 91° et 97°. Par cristallisations répétées dans le mélange acétone-eau à 3:1, puis dans l'éther de pétrole 60—80°, et après sublimation dans le vide, elle donne 90% de β-vétivanol en longues aiguilles incolores, p. de f. 108—108,5°;  $[\alpha]_D$  (alcool, c = 8), inactif.

3,610 mgr. de subst. ont donné 10,605 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,088 mgr. H<sub>2</sub>O

|                                   |         |          |           |
|-----------------------------------|---------|----------|-----------|
| C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O | Calculé | C 80,28  | H 12,58%  |
|                                   | Trouvé  | ,, 80,12 | ,, 12,67% |

Le mélange avec le dihydro-vétivol p. de f. 109—109,5° (voyez plus loin) fond entre 76 et 96°.

Nous avons préparé le 3,5-dinitro-benzoate du β-vétivanol p. de f. 108—108,5° qui a été obtenu ainsi: 0,5 gr. d'alcool, 1 gr. de chlorure de 3,5-dinitro-benzoyle et 1,5 cm<sup>3</sup> de pyridine ont été chauffés 1 h. au bain-marie. Le mélange a été coulé sur de la glace et ensuite acidifié au virage du rouge congo par la solution 4-n. d'acide sulfurique, en présence de 10 cm<sup>3</sup> de chloroforme. Le produit extrait au chloroforme a été recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole 60—80° à 1:1, en décolorant au carbonorit. Nous avons obtenu de longues aiguilles de 3,5-dinitro-benzoate de β-vétivanyle p. de f. 161—161,5°. L'isomère décrit par *Pfau* et *Plattner* fond à 144—144,5°.

3,765 mgr. subst. ont donné 8,685 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,430 mgr. H<sub>2</sub>O

4,345 mgr. subst. ont donné 0,2646 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°; 727 mm.)

|   |         |          |         |          |
|---|---------|----------|---------|----------|
| C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> | Calculé | C 63,12  | H 7,26  | N 6,73%  |
|   | Trouvé  | ,, 63,07 | ,, 7,22 | ,, 6,75% |

Nous avons obtenu les allophanates des deux β-vétivanols, en utilisant une préparation due à *Pfau* et *Plattner*. 0,5 gr. d'alcool ont été broyés avec un excès de chlorure d'allophanyle (0,75 gr.) sous 25 cm<sup>3</sup> de benzène sec, la mixture a été abandonnée 18 h. dans un dessiccateur renfermant de la chaux sodée granulée et l'opération terminée suivant les indications de *Bougault* et *Leboucq*<sup>2)</sup>. L'allophanate du végétanol de p. de f. 108—108,5°, recristallisé dans le mélange alcool-benzène à 1:1 fond à 196—196,5°.

<sup>1)</sup> Helv. **22**, 652 (1939).

<sup>2)</sup> Bl. [4] **47**, 596 (1930); *Leboucq*, Thèse Pharm., p. 11; Paris (1930).

4,055; 3,574 mgr. de subst. ont donné 9,790; 8,650 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,480; 3,106 mgr. H<sub>2</sub>O  
4,135; 3,750 mgr. de subst. ont donné 0,336; 0,3038 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 727.5 mm.;  
21,5°, 731 mm.)

|   |                 |            |             |
|---|-----------------|------------|-------------|
| C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> | Calculé C 65,75 | H 9,75     | N 9,03%     |
| Trouvé ,,   | 65,85; 66,01    | 9,60; 9,72 | 9,01; 9,03% |

L'allophanate du β-vétivanol de p. de f. 76—76,5°, recristallisé dans le mélange alcool-benzène à 1 : 1, fond à 218—218,5°.

3,955 mgr. subst. ont donné 9,570 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,475 mgr. H<sub>2</sub>O  
4,410 mgr. subst. ont donné 0,3626 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°; 728 mm.)

|   |                 |        |         |
|---|-----------------|--------|---------|
| C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> | Calculé C 65,75 | H 9,75 | N 9,03% |
| Trouvé ,,   | 65,99           | 9,83   | 9,13%   |

Après avoir infructueusement tenté d'isoler du vétivanol de p. de f. 76—76,5° des queues de cristallisation de son isomère, nous avons transformé les fractions les plus solubles en allophanates, et par cristallisations fractionnées dans l'alcool, nous avons pu obtenir une petite proportion de l'allophanate p. de f. 217—218°, correspondant au β-vétivanol de *Pfau* et *Plattner* (essai de mélange).

### *Tétrahydro-β-vétivone (β-vétivanone).*

2 gr. de β-vétivanol de p. de f. 108—108,5°, dissous dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, ont été oxydés par l'addition d'une solution de 0,75 gr. de trioxyde de chrome dans 5 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 60%. Après un contact d'une nuit, et le traitement habituel, nous avons obtenu 1,65 gr. de produits neutres (fraction principale p. d'éb. 134—136°/2 mm.; p. de f. 38°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4852).

Nous en avons préparé 1,8 gr. d'une semicarbazone, cristallisant dans l'alcool absolu sous la forme d'une poudre dense, p. de f. 198,5—199°.

3,860 mgr. subst. ont donné 9,740 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,590 mgr. H<sub>2</sub>O  
3,775 mgr. subst. ont donné 0,5096 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 728,5 mm.)

|   |                 |         |          |
|---|-----------------|---------|----------|
| C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> ON <sub>3</sub> | Calculé C 68,75 | H 10,47 | N 15,05% |
| Trouvé ,,                                       | 68,82           | 10,41   | 15,02%   |

0,40 gr. du vétivanol p. de f. 76—76,5°, dissous dans 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique ont été traités identiquement par 0,15 gr. de trioxyde de chrome.

Nous avons obtenu 0,45 gr. de semicarbazone p. de f. 198,5—199°, identique à la préparation précédente (essai de mélange).

Pour complément d'identification, nous avons préparé la 2,4-dinitro-phénylhydrazone. 0,5 gr. de semicarbazone ont été traités suivant le mode opératoire relaté plus haut. Le produit recristallisé dans un mélange d'alcool et de benzène à 3 : 1 se présente sous forme de longs cristaux flexibles, brillants, de couleur orangé pâle, p. de f. 152—152,5°.

3,930 mgr. subst. ont donné 9,045 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,605 mgr. H<sub>2</sub>O  
4,200 mgr. subst. ont donné 0,5292 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°; 730 mm.)

|   |                 |        |          |
|---|-----------------|--------|----------|
| C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> | Calculé C 62,65 | H 7,52 | N 13,92% |
| Trouvé ,,   | 62,77           | 7,42   | 14,10%   |

### *Dihydro-6,7-β-vétivol.*

Accessoirement, nous avons préparé à nouveau cet alcool. 5,2 gr. de vétivone, dissous dans 15 cm<sup>3</sup> d'alcool ont absorbé 1,315 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (20°; 730 mm.), à 70°, en présence de 1 gr. de nickel *Raney*. En % de l'absorption totale d'hydrogène, le cours de la réac-

tion a été le suivant : 50 en 115 minutes, 75 en 180 min., 90 en 230 min., 100 en 290 min. Après distillation et cristallisations dans le pentane, nous avons obtenu 4 gr. de gros cristaux incolores, p. de f. 108,5—109°;  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ .

3,453 mgr. subst. ont donné 10,268 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,682 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O    Calculé C 81,00    H 11,79%

Trouvé .. 81,10    .. 11,93%

Le 3,5-dinitro-benzoate fond à 129,5—130°, comme précédemment annoncé. L'allophanate cristallise du mélange alcool-benzène sous forme de longues aiguilles incolores p. de f. 221—221,5°, son mélange avec l'allophanate de  $\beta$ -vétivanyle p. de f. 218—218,5° fond entre 205° et 208°.

3,705 mgr. subst. ont donné 8,983 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,050 mgr. H<sub>2</sub>O

3,708 mgr. subst. ont donné 0,300 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 727 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>    Calculé C 66,18    H 9,16    N 9,09%

Trouvé .. 66,12    .. 9,21    .. 8,95%

L'hydrogénation de 2 gr. de ce dihydro- $\beta$ -vétivol en solution dans l'acide acétique, à 70°, en présence de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams*, est régulière (en % de l'hydrogène absorbé: 50 en 32 min., 75 en 57 min., 90 en 67 min., 100 en 120 min., 120 % de H<sub>2</sub>). Par distillation, nous avons isolé quelques gouttes de vétivane p. d'éb. 93—95°/1,5 mm. et une fraction solide p. d'éb. 124—126°/1,65 mm., qui a été recristallisée dans l'acétone aqueuse, puis sublimée dans le vide. Nous avons ainsi obtenu 1,1 gr. de  $\beta$ -vétivanol p. de f. 108—108,5°.

#### *Tétrahydro- $\alpha$ -vétivols ( $\alpha$ -vétivanols).*

La fraction alcoolique provenant de l'hydrogénation de l' $\alpha$ -vétivone est un liquide incolore possédant à la température du laboratoire la viscosité de la glycérine anhydre. Son odeur est rosée, faible, mais tenace, alors que les  $\beta$ -vétivanols sont sensiblement inodores, même à chaud. Nous n'avons pu, malgré tous nos efforts, cristalliser ce produit. Il distille entre 132,5° et 134°/2,5 mm. et sans que varie la troisième décimale de l'indice de réfraction.

$d_4^{20} = 0,9758$ ;  $n_D^{20} = 1,4962$ ;  $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$

3,798; 3,405 mgr. subst. ont donné 11,166; 10,045 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,288; 3,800 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O    Calculé C 80,28    H 12,58%

Trouvé .. 80,18; 80,45    .. 12,63; 12,49%

L'allophanate a été préparé comme décrit ci-dessus. Il se présente sous forme de longues aiguilles p. de f. 225,5—226°.

3,935 mgr. subst. ont donné 9,505 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,420 mgr. H<sub>2</sub>O

3,985 mgr. subst. ont donné 0,3293 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°; 726,5 mm.)

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>    Calculé C 65,75    H 9,75    N 9,03%

Trouvé .. 65,88    .. 9,72    .. 9,14%

Nous n'avons pu isoler d'autre allophanate des eaux mères. Le 3,5-dinitro-benzoate est resté huileux.

#### *Tétrahydro- $\alpha$ -vétivone ( $\alpha$ -vétivanone).*

2 gr. d' $\alpha$ -vétivanols ont été oxydés comme décrit pour la préparation de  $\beta$ -vétivanone.

La fraction neutre résultant de l'oxydation<sup>1)</sup> a été transformée en semicarbazone; celle-ci (2,55 gr.) se présente sous la forme de feuilletts brillants et légers, p. de f. 224,5 à 225°.

3,700 mgr. de subst. ont donné 9,350 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,465 mgr. H<sub>2</sub>O

4,015 mgr. de subst. ont donné 0,541 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°; 728 mm.)

|   |                 |         |          |
|---|-----------------|---------|----------|
| C <sub>16</sub> H <sub>29</sub> ON <sub>3</sub> | Calculé C 68,75 | H 10,47 | N 15,05% |
|   | Trouvé „ 68,92  | „ 10,48 | „ 14,96% |

La cétone, libérée par ébullition avec l'acide phtalique possède une odeur faible, rappelant celle de la β-vétivone, alors que la β-vétivanone est à peu près inodore.

Pour complément d'identification, nous avons préparé la 2,4-dinitro-phénylhydrazone, de la manière décrite précédemment.

Nous avons obtenu une poudre orangé clair, p. de f. 95—95,5°, mais le liquide cristallise vers 103—106° en une masse vitreuse qui fond avec netteté à 131,5—132°. Cette transformation s'effectue sans variation de poids et les solutions alcooliques des deux produits, également concentrées, sont colorées identiquement. Le mélange des deux dinitro-phénylhydrazones isomères fond entre 64° et 70°, ce qui parle contre une transformation desmotrope. L'une et l'autre se dissolvent instantanément dans la solution alcoolique 0,5-n. de potasse et l'acide chlorhydrique en précipite l'isomère, p. de f. 131,5—132°.

Divers cas d'isomérisie des dinitro-phénylhydrazones rentrant dans la catégorie classique de l'isomérisie syn-anti des hydrazones, ont été relevés par *Bredereck*<sup>2)</sup> et leur nature a été confirmée par la mesure des moments dipolaires<sup>3)</sup>.

### *Constantes diélectriques et moments permanents.*

Les résultats des mesures sont les suivants:

|                   | $f^2$  | $d_{23}$ | $\epsilon_{23}$ | $P_{1,2}$ | $P$   | $\mu(10^{-18} \text{ u.e.s.})$ |
|-------------------|--------|----------|-----------------|-----------|-------|--------------------------------|
| α-vétivone . . .  | 0,0154 | 0,8842   | 2,72            | 33,02     | 313,1 | 3,87                           |
|                   | 0,0234 | 0,8860   | 3,00            | 36,68     |       |                                |
|                   | 0,0403 | 0,8921   | 3,37            | 42,27     |       |                                |
| β-vétivone . . .  | 0,0059 | 0,8801   | 2,45            | 29,21     | 291,3 | 3,73                           |
|                   | 0,0231 | 0,8868   | 2,85            | 34,99     |       |                                |
|                   | 0,0376 | 0,8910   | 3,28            | 40,37     |       |                                |
| sesquiterpène-α . | 0,0325 | 0,8797   | 2,25            | 27,31     | 26,0  | 1,12                           |
|                   | 0,0417 | 0,8808   | 2,28            | 28,41     |       |                                |
|                   | 0,0590 | 0,8818   | 2,31            | 29,17     |       |                                |
| sesquiterpène-β . | 0,0291 | 0,8800   | 2,23            | 27,40     | 19,7  | 0,97                           |
|                   | 0,0410 | 0,8808   | 2,27            | 28,29     |       |                                |
|                   | 0,0514 | 0,8820   | 2,30            | 28,99     |       |                                |
| α-vétivane . . .  | 0,0209 | 0,8771   | 2,23            | 26,68     | 18,0  | 0,93                           |
|                   | 0,0302 | 0,8778   | 2,26            | 27,65     |       |                                |
|                   | 0,0403 | 0,8780   | 2,28            | 28,44     |       |                                |
| β-vétivane . . .  | 0,0168 | 0,8792   | 2,22            | 26,74     | 11,0  | 0,73                           |
|                   | 0,0378 | 0,8792   | 2,24            | 27,83     |       |                                |
|                   | 0,0440 | 0,8793   | 2,27            | 28,86     |       |                                |

<sup>1)</sup> Un essai d'isolement des cétones au moyen du « réactif P » de *Girard et Sandulesco*, ne nous a pas donné de combinaisons dans les conditions habituelles. Ce nous paraît être un caractère commun à la plupart des cétones cycliques saturées.

<sup>2)</sup> *B.* **65**, 1833 (1932); *Bredereck et Fritzsche.* *B.* **70**, 802 (1937).

<sup>3)</sup> *Jensen et Bak, J. pr.* [2] **151**, 167 (1938).

Nous attribuons les structures suivantes: syn- (ou cis-, ou  $\alpha$ -) 2,4-dinitro-phényl-hydrazone au produit, p. de f. 95—95,5°; anti- (ou trans-, ou  $\beta$ -) 2,4-dinitro-phényl-hydrazone au produit p. de f. 131,5—132°, en conformité avec la règle qui veut que le composé anti soit le plus stable et fonde le plus haut.

|                             |                    |                                       |                  |                             |
|-----------------------------|--------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------------|
| 3,800 mgr. du dér. $\alpha$ | ont donné          | 8,745 mgr. CO <sub>2</sub>            | et               | 2,555 mgr. H <sub>2</sub> O |
| 4,170 mgr. du dér. $\alpha$ | ont donné          | 0,5253 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> | (21,5°; 716 mm.) |                             |
| 4,065 mgr. du dér. $\beta$  | ont donné          | 9,320 mgr. CO <sub>2</sub>            | et               | 2,730 mgr. H <sub>2</sub> O |
| 4,105 mgr. du dér. $\beta$  | ont donné          | 0,5194 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> | (21,5°; 730 mm.) |                             |
| $C_{21}H_{30}O_4N_4$        |                    |                                       |                  |                             |
|                             | Calculé            | C 62,65                               | H 7,52           | N 13,92%                    |
|                             | Trouvé $\alpha$ .. | 62,76                                 | .. 7,52          | .. 13,75%                   |
|                             | .. $\beta$ ..      | 62,53                                 | .. 7,51          | .. 14,09%                   |

Les combinaisons benzyliéniques de l' $\alpha$ -vétivanone ont révélé des caractères complexes dont la vérification est en cours.

### Spectres Raman.

Nous avons utilisé des filtres G.G. 2 ou G.G. 3 de *Schott & Gen.* Les temps de pose ont été de 36 à 45 heures pour les vétivones, de 15 heures pour les sesquiterpènes et de 20 à 24 heures pour les vétivanes.

### CONCLUSION.

Les *vétivones*  $\alpha$  et  $\beta$  possèdent la même formule de projection plane. Ce sont des *isomères stériques* et leurs édifices moléculaires doivent être interprétés sur une base approximativement tétraédrique qui tiennent compte des contraintes de cyclisation et d'encombrement d'espace, dont l'effet est perceptible dans la plupart des caractères physiques.

Le nombre des vétivones isomères dont l'existence est possible est limité par ces considérations et on peut définir les isomères dont l'existence est probable.

Les dérivés dihydro-9,10-vétivoniques de la série cis-pontale doivent être des *mésoides*, ce sont ceux que donne, avec un rendement au moins prédominant, la réduction catalytique. Si nous ne pouvons pas encore préciser d'une façon certaine laquelle des  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivones possède la structure 1c 5c 10c, il semble que ce soit probablement l' $\alpha$ -vétivone.

Nous avons interprété diverses mesures physiques afin d'atteindre des buts immédiats du présent travail: c'est-à-dire de situer les rapports structuraux entre les  $\alpha$ - et  $\beta$ -vétivones, mais aussi en vue des études en cours ayant trait à la structure d'isovétivones de même formule plane et à la synthèse de certaines vétivones.

Nous adressons nos vifs remerciements à M. le Prof. *E. Briner*, Directeur du Laboratoire de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, qui a mis à notre disposition une partie des appareils utilisés à nos mesures et a bien voulu nous faire bénéficier de son expérience dans leur usage.

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

Laboratoire de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève.