

Après la réduction, 4,5 g du produit distillent de 59—61°, 12,5 mm.

$d_4^{21,6} = 0,8478$; $n_D^{24} = 1,4373$; RM_D calc. pour $C_6H_{12}O$ 30,96, trouvé 30,99
X. $C_6H_{12}O$ Calculé C 71,93 H 12,09%
Trouvé „ 71,58 „ 12,08%

Identification.

0,1952 g d'hexénol ont été éthérifiés avec 0,8 g de chlorure de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque dans 15 cm³ de benzène absolu et en présence de 0,6 cm³ de pyridine absolue. Le rendement de cette éthérification a été théorique (0,58 g). Le point de fusion du produit brut est de 32—34°. Après 5 cristallisations laborieuses, on obtient 0,2 g qui fondent avec un point de fusion constant de 44,5—46°.

$C_{13}H_{14}O_6N_2$ Calculé C 53,1 H 4,8 N 9,5%
Trouvé „ 53,1 „ 4,7 „ 9,8%

Le dérivé correspondant du produit naturel a été préparé avec un hexénol obtenu par saponification des fractions de queue de l'huile de menthe japonaise. Son p. de f. est à 48—48,5°.

Le mélange des deux dérivés fond à 47—48°. Pour contrôler la valeur du point de fusion du mélange, nous avons préparé, par réduction catalytique partielle de l'hexadiénol, un hexénol isomère, dont l'éther 3,5-dinitrobenzoïque fond à 47—48°.

Mélangé au produit synthétique cis, le point de fusion de ce dernier est abaissé d'au moins 10°.

L'identité de notre cis-hexénol synthétique avec l'hexénol naturel est donc prouvée.

Genève, Laboratoire de la maison *Chuit, Naef & Cie.*
Firmenich & Cie. Successeurs.

175. Odeur et constitution

dans la série des déca-lactones et des undéca-lactones

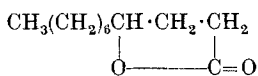
par M. Stoll et P. Bolle.

(25. X. 38.)

Tandis que nous étions occupés à l'étude des rapports entre la constitution et l'odeur dans la série des déca-lactones et undéca-lactones, *J. v. Braun*¹⁾ publiait un travail, dans lequel il étudiait l'intensité de l'odeur d'une lactone aliphatique en fonction de la longueur de sa chaîne. Par ce travail, il aboutissait à la conclusion que la plus grande intensité d'odeur était obtenue avec un nombre de 11 atomes de carbone dans la molécule. En outre cet auteur a constaté, que la ramification de la chaîne augmentait l'intensité de l'odeur.

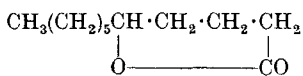
¹⁾ B. 70, 1251 (1937).

Dans nos propres essais, nous avons surtout étudié l'influence d'une part de la grandeur du cycle lactonique et, d'autre part, de la double liaison sur l'odeur de ces lactones.

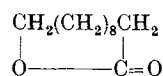


I γ -lactone

p. d'éb. 286°, 730 mm.



II δ -lactone



III α -lactone

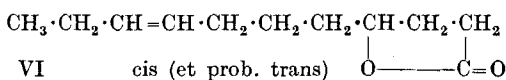
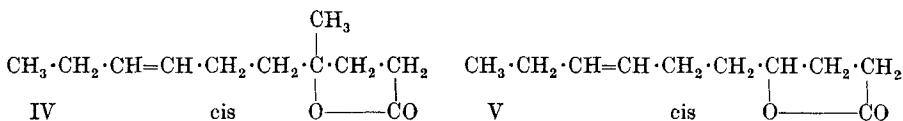
p. d'éb. 249°, 730 mm.

En comparant l'odeur des différentes undéca-lactones, on constate que l'intensité d'odeur augmente au fur et à mesure que le cycle lactonique s'agrandit, tandis que le point d'ébullition s'abaisse progressivement. En même temps, l'odeur subit une profonde transformation. Tandis que la γ -lactone possède encore une légère odeur de graisse, la δ -lactone a déjà complètement perdu cette note et rappelle plutôt un peu celle de l'hexylidène-cyclopentanone. La α -lactone¹⁾ a une odeur tout à fait spécifique et ne rappelle en rien celle de la γ -lactone ou de la δ -lactone.

La δ -undéca-lactone a été préparée selon la méthode de *Baeyer* et *Villiger*²⁾, en partant de l' α -hexyl-cyclopentanone.

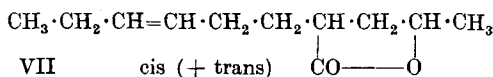
Le fait de l'élargissement du cycle lactonique provoque une augmentation de l'intensité de l'odeur, qui semble être générale. Ainsi, selon *J. v. Braun*³⁾ l' α -n-décyl- γ -valérolactone (p. d'éb. 203—205°, 16 mm) n'a pratiquement plus aucune odeur, tandis que son isomère, l'exaltolide (p. d'éb. 176°, 15 mm) possède une odeur puissante. Ce fait doit être attribué, au moins en partie, à une plus grande volatilité des corps à grands cycles lactoniques.

Pour étudier l'effet de la double liaison sur l'odeur, nous avons préparé les 4 γ -lactones suivantes:



VI

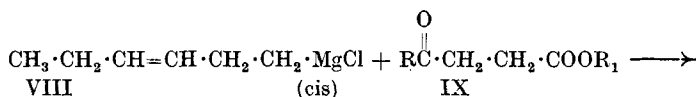
cis (et prob. trans)



VII

cis (+ trans)

La synthèse des deux premières lactones (IV et V) a été effectuée de la façon suivante:

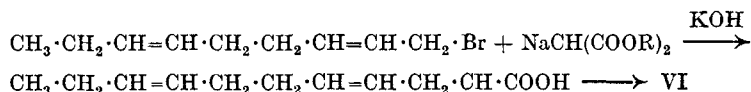


¹⁾ Helv. 18, 1119 (1935).

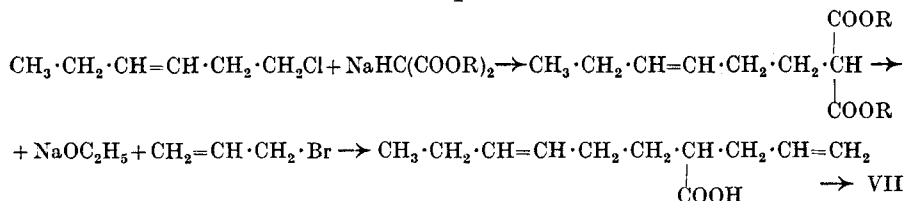
²⁾ B. 32, 3625 (1899).

³⁾ loc. cit.

La lactone VI a été obtenue par une hydratation-lactonisation d'un acide contenant deux doubles liaisons:



La lactone VII est obtenue par la méthode suivante:



En comparant l'odeur de ces lactones il ressort

- 1° que contrairement à ce que nous avons constaté dans la série des substances macrocycliques¹⁾, la double liaison ne produit pas une augmentation sensible de l'intensité de l'odeur,
- 2° que la double liaison *cis* modifie considérablement la note de l'odeur de la γ -déca-lactone, en rendant celle-ci beaucoup plus douce et plus fleurie,
- 3° que la ramification de la chaîne augmente un peu l'intensité, comme l'a déjà remarqué *J. v. Braun*²⁾, tout en appuyant la note fleurie,

²) B. 70, 1251 (1937).

4° que les lactones obtenues par hydratation à l'aide de l'acide sulfurique, et qui sont par conséquent un mélange de différentes lactones isomères de position et fort probablement aussi d'isomères stériques, ont une odeur plus pénétrante et moins fine. L'odeur de la lactone VI surtout rappelle celle de la déca-lactone.

Partie expérimentale.

Lactone de l'acide 5-oxy-undécyclique-1 (II).

16,8 gr. d' α -hexyl-cyclopentanone (p. d'éb. 110—112°, 12 mm) sont introduits en 2 heures selon la technique de *Baeyer et Villiger*¹⁾ dans un mélange de 36 gr. de persulfate de potassium, 42 gr. d'acide sulfurique et 36 gr. de sulfate de potassium, la température étant maintenue entre 0° et 10°. Après 24 h on jette le produit de réaction sur glace et sépare 6 gr. de parties acides et 10,3 gr. de parties neutres. Ces dernières sont saponifiées par de la potasse alcoolique demi normale. Par un traitement approprié on en sépare encore 6,65 gr. de parties acides.

Les 3,65 gr. du produit qui ne peuvent pas être saponifiés ont été distillés dans un vide de 11 mm. 2,13 gr. distillent entre 108° et 110° et ne sont autre chose que du produit initial non transformé.

Les 12,65 gr. de parties acides réunies sont lactonisées sur bain-marie par une solution d'acide sulfurique à 5%. Après lavage au bicarbonate et à l'eau, on recueille 11 gr. de lactone brute, dont 9,7 gr. distillent de 152—155° sous un vide de 10,5 mm., ce qui constitue le 63% du rendement théorique.

II. Undécanolide-1,5: $d_4^{17,3} = 0,9687$; $n_D^{18} = 1,4620$

	RM _D	Calculé pour C ₁₁ H ₂₀ O ₂	52,45
		Trouvé	52,22
C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Calculé C	71,68	H 10,95% I. E. 305,5
	Trouvé „	71,80	„ 10,85% „ 304,7

Lactone de l'acide 4-méthyl-4-oxydécène-7-oïque-1 (IV).

Une solution de 60 gr. de chlorure de cis-hexényle et de 18 gr. de iodure de cis-hexényle²⁾ dans 600 cm³ d'éther anhydre est versée peu à peu sur 15 gr. de magnésium activé. La réaction spontanée passée, on chauffe encore 1 h au bain-marie. 150 cm³ de cette solution contenant le magnésien du chlorure de cis-hexényle, sont introduits goutte à goutte et en agitant énergiquement sur une solution de 55 gr. (2,5 mol) d'éther lévulinique dans 165 cm³ d'éther absolu.

Il se forme un précipité qui se dissout par la suite. Vers la fin de l'opération, chaque goutte du magnésien provoque un précipité blanc, signe que la fonction éther entre aussi en réaction. Après

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Préparé selon les données de *Ruzicka et Schinz*, *Helv.* **17**, 1606 (1934).

le traitement habituel, nous avons 22 gr. de produit de réaction. L'excédent de l'éther lévulinique reste dans les eaux de lavage.

Deux distillations fractionnées successives, sous 8,5 mm. de pression, séparent le produit de réaction dans les fractions suivantes:

- 1) 54—93° 2,4 gr. 2) 93—104° 1,95 gr. 3) 136—138° 13,8 gr.
Résidus 3,4 gr.

13,4 gr. de la fraction 3) sont saponifiés et libérés ainsi de 0,35 gr. de produit non saponifiable. Par une dernière distillation dans le vide de 8,5 mm. on obtient 11,1 gr. de lactone distillant de 136,5—137°, soit environ 50—60 % du rendement théorique.

IV. Méthyl-4-décène-8-olide-1,4: $d_4^{16,3} = 0,9668$; $n_D^{16} = 1,4654$

	RM _D	Calculé pour C ₁₁ H ₁₈ O ₂	$\bar{I}$	51,98
		Trouvé		52,08
C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Calculé C 72,5	H 9,9	CH ₃ O 0%	I. E. 308
	Trouvé „ 72,44	„ 10,0	„ 0%	„ 307

Lactone de l'acide 4-oxy-décène-7-oïque-1 (V).

a) Préparation de l'éther éthylique de l'acide β-formyl-propionique.

67,6 gr. d'éther éthylique de l'acide allyl-malonique préparé d'après les données de *Conrad et Bischoff*¹⁾ sont ozonisés et ensuite réduits catalytiquement selon la technique de *Fischer et Dull*²⁾. Après avoir chassé le dissolvant, le résidu est séparé en parties acides et neutres et ces dernières sont combinées au bisulfite de sodium. La combinaison reste liquide et est ainsi traitée à l'éther, ce qui permet de séparer 11,8 gr. de parties non combinées. La combinaison est ensuite décomposée par 65 cm³ d'une solution de formol à 40 %. Par extraction à l'éther et purification par distillation, on obtient finalement 28 gr. de l'éther recherché, distillant de 70—72° sous 10 mm. de pression.

$d_4^{22,3} = 1,049$; $n_D^{23} = 1,4218$; RM_D Calculé pour C₆H₁₀O₃ 31,45
Trouvé 31,48

C₆H₁₀O₃ Calculé C 55,3 H 7,7%
Trouvé „ 55,1 „ 7,8%

Après la catalyse, toutes les opérations ont été faites dans une atmosphère d'azote.

b) Condensation.

Sur 6 gr. de magnésium activé on ajoute, en agitant énergiquement, une solution de 23,5 gr. de chlorure de cis-hexényle et 8,5 gr. de iode de cis-hexényle dans 235 cm³ d'éther absolu.

La réaction, qui s'amorce d'elle-même, est achevée par chauffage au bain-marie pendant 1 h. 80 cm³ de cette solution sont introduits lentement et à température ordinaire dans une seconde solution

¹⁾ A. 204, 168 (1880).

²⁾ B. 65, 1467 (1932).

vivement agitée de 25 gr. (2,4 mol) d'éther β -formyl-propionique dans 75 cm³ d'éther sulfurique absolu.

Vers la fin de la réaction il se forme des résines, signe que le groupe éther commence à réagir fortement avec le magnésien. Après hydrolyse et traitement habituel, les résines donnent 4 gr. et la solution claire 17,5 gr. de produit de réaction. On réunit les deux fractions et on les distille dans le vide, en séparant les fractions suivantes:

- | | |
|---|---|
| 1) p. d'éb. _{9 mm} : 67—71°, 2,75 gr. | 2) p. d'éb. _{9 mm} : 73—138°, 2,5 gr. |
| 3) p. d'éb. _{0,4 mm} : 100—110°, 6,9 gr. | 4) p. d'éb. _{0,15 mm} : 112—160°, 2,65 gr. |
| Résidus: 4,6 gr. | |

La première et la seconde fraction contiennent le formyl-propionate d'éthyle, la 3ème fraction la lactone recherchée. Pour purifier cette dernière, on la saponifie, sépare 0,9 gr. de partie neutre par extraction à l'éther sulfurique et lactonise à nouveau l'oxy-acide par acidulation à chaud.

La lactone pure de l'acide 4-oxydécène-7-oïque-1 distille sous une pression de 0,08 mm. de 80—81°.

Rendement 6 gr. soit le 45 % du rendement théorique calculé sur le chlorure employé.

V. Décène-7-olide-1,4:	$d_4^{20,4} = 0,977$; $n_D^{20,2} = 1,4649$
RM _D	Calculé pour C ₁₀ H ₁₆ O ₂ 47,36
	Trouvé 47,53
C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Calculé C 71,5 H 9,5% I. E. 334
	Trouvé „ 71,24 „ 9,47% „ 332

Lactone de l'acide 4-oxy-undécène-8-oïque-1 (VI).

On fait agir 50 gr. de chlorure de cis-2,6-nonadiényle¹⁾ avec 61,25 gr. de malonate d'éthyle monosodé selon la méthode habituelle. Le nonadiène-malonate d'éthyle distille sous 0,03 mm. de 100—101° (47 gr.).

$d_4^{16,5} = 0,9677$; $n_D^{15,5} = 1,4555$
C ₁₆ H ₂₆ O ₄ Calculé I. E. 397,6
Trouvé „ 396

Par décarboxylation on obtient l'acide 4,8-undécadiénique. Celui-ci distille de 104—107°, 0,12 mm. (25 gr.). Pour lactoniser cet acide, on le chauffe pendant 5 minutes avec 10 parties d'acide sulfurique à 80 % à ébullition. Pour purifier la lactone, on la distille puis la saponifie, on enlève les parties non saponifiables et redistille finalement l'oxy-acide ainsi traité. Ce procédé est répété deux fois.

La lactone de l'acide 4-oxy-8-undécylénique-1 distille de 95—98°, 0,15 mm.

¹⁾ Préparé selon les indications de Ruzicka et Schinz pour le bromure, Helv. 17, 1607 (1934).

VI. Undécène-olide-1,4: $d_4^{20,3} = 1,014$; $n_D^{20} = 1,4756$

RM_D Calculé pour C₁₁H₁₈O₂ $\overline{17}$ 51,98
Trouvé 50,6

C₁₁H₁₈O₂ Calculé C 72,5 H 9,9% I. E. 308
Trouvé „ 72,3 „ 10,13% „ 307

Détermination de la position de la double liaison.

1 gr. de lactone, dissous dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone est transformé incomplètement en ozonide. Par distillation à la vapeur d'eau on décompose l'ozonide et entraîne les aldéhydes formés. Le distillat est ensuite traité par une solution du chlorhydrate de la p-nitrophénylhydrazine. Le précipité formé est filtré. Il fond brut de 85—110°. Une sublimation du produit dans le vide absolu laisse le point de fusion inchangé. Il est donc certain que l'aldéhyde propionique (point de fusion de sa p-nitrophénylhydrazone: 123°) est accompagné d'une certaine quantité d'aldéhydes homologues. On doit donc admettre qu'une partie de la substance s'est isomérisée par suite d'une migration de la double liaison.

Lactone de l'acide 2-(cis 3,4-hexényle)-4-oxyvalérianique (VII).

50 gr. d'iodure de cis 3,4-hexényle sont combinés de la façon habituelle avec 37 gr. de malonate d'éthyle monosodé. Le cis-3,4-hexényl-malonate d'éthyle distille à 131—133°, 8,5 mm. (27,6 gr.).

25 gr. d'hexényl-malonate d'éthyle sodé sont ensuite condensés de la même manière avec 11,6 gr. de bromure d'allyle. L'éther éthylique de l'acide hexényl-allyl-malonique distille à 144—146°, 9 mm. (21,5 gr.).

C₁₆H₂₆O₄ Calculé C 68,0 H 9,3% I. E. 397,6
Trouvé „ 68,13 „ 9,39% „ 361,6¹⁾

$d_4^{16,6} = 0,9685$; $n_D^{17} = 1,4520$; RM_D Calculé pour C₁₆H₂₆O₄ $\overline{22}$ 78,22
Trouvé 78,61

Par saponification et décarboxylation on arrive à l'acide hexényl-(3)-allyl-acétique qui distille à 95—96°, 0,05 mm. (9,5 gr.).

Comme précédemment, cet acide est lactonisé d'après *Fittig*. La lactone ainsi obtenue est purifiée par saponification et séparation des parties non acides. Elle distille à 80°, 0,18 mm.

VII. α-Hexényl-γ-méthyl-butanolide-1,4: $d_4^{17,4} = 0,9530$; $n_D^{18} = 1,4568$

RM_D Calculé pour C₁₁H₁₈O₂ $\overline{17}$ 51,98
Trouvé 51,99

C₁₁H₁₈O₂ Calculé C 72,5 H 9,9% I. E. 308
Trouvé „ 72,41 „ 10,12% „ 307

Genève, Laboratoire de la maison *Chuit, Naef & Cie.*,
Firmenich & Co., Successeurs.

¹⁾ Saponification difficile.