

Ba¹⁴CO₃-Aktivität 43 ipm (roh; daraus spezif. Aktivität 538 ± 5 ipm/mg; Substanzaktivität $0,14 \pm 0,0014 \cdot 10^6$ ipm/mMol); $9,2 \pm 1,4$ ipm (zweimal aus Alkohol umkristallisiert und 16 Std. bei 55°/0,01 Torr über CaCl₂ getrocknet); $3,2 \pm 0,3$ ipm (viermal aus Alkohol umkristallisiert und wie vorher getrocknet). Substanzaktivität (viermal umkristallisiertes Präparat) $0,01 \pm 0,001 \cdot 10^6$ ipm/mMol.

In der Mutterlauge waren nach Isolierung von III noch ca. 30 mg organische Substanz (Einwaage minus III minus CO₂) vorhanden. 8% des Volumens der vereinigten Mutterlaugen wurden mit Kaliumpersulfat wie üblich³⁰⁾ oxydiert.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität 106 ± 1 ipm. Spezifische Aktivität 555 ± 6 ipm/mg C.

Zusammenfassung.

Beim Erwärmen in saurer Lösung werden 5,6-Diaryl-5-hydroxy-3,4-diketo-tetrahydro-2-pyrone (II) zu 2-Keto-3,4-diaryl-butyrolactonen (III) decarboxyliert. Hierbei tritt keine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts ein. Versuche mit radioaktiver Markierung zeigten, dass — im Gegensatz zur alkalischen Decarboxylierung anderer Tricarbonylverbindungen — ausschliesslich die endständige Carbonylgruppe (Lactongruppe) abgespalten wird. Ein Reaktionsweg zur Deutung dieser Befunde wird vorgeschlagen.

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

236. Produits à odeur de violette.

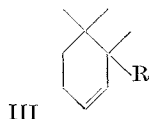
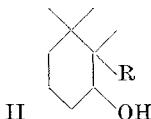
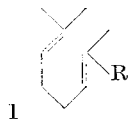
59^e communication¹⁾.

Triméthyl-1,1,2-(butène-2¹-one-2³)-yl-2-cyclohexène-3, un isomère de l' α -ionone.

par Cl. Daesslé²⁾ et H. Schinz.

(14 X 57)

En 1945, *H. Schinz & H. L. Simon*³⁾ ont décrit un alcool monoterpénique synthétique avec une chaîne di-isoprénique irrégulière symétrique I, R = CH₂OH. Plus tard, *H. Kappeler, A. Eschenmoser & H. Schinz*⁴⁾ ont préparé l'acide correspondant I, R = COOH ainsi que son produit de cyclisation II, R = COOH. Ce dernier a, d'autre part,



¹⁾ 58^e comm. Helv. **37**, 2196 (1954).

²⁾ Voir Thèse, EPF, Zurich, à paraître.

³⁾ Helv. **28**, 774 (1945).

⁴⁾ Helv. **36**, 1877 (1953).

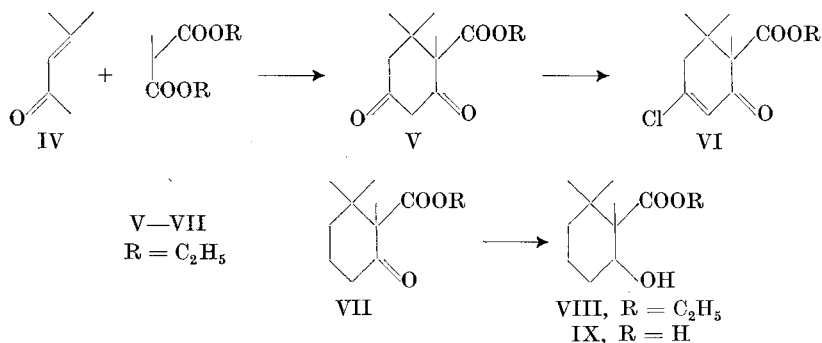
été obtenu par méthylation de la diméthyl-1,1-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3⁵⁾, réduction du groupe CO en CHOH et saponification. Dans la même communication, les produits de déshydratation III, $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, COOH , CH_2OH sont également mentionnés.

Dans le présent travail, nous décrivons la synthèse d'un isomère de l' α -ionone, ayant ce squelette III ($R = \text{CH}=\text{CHCOCH}_3$). Pour la préparation du produit de départ III, $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$, nous avons élaboré une modification plus directe de la méthode décrite.

A ce propos, la méthode de *U. Steiner & B. Willhalm*⁵⁾, utilisée pour la préparation de la diméthyl-1,1-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3, est suivie avec la différence que l'oxyde de mésityle (IV) est condensé avec le méthylmalonate d'éthyle au lieu d'avec le malonate d'éthyle⁶⁾. On arrive ainsi à la triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanedione-3,5 (V), F. 90–92°.

Le dicétoester V est transformé en chlorure énolique VI au moyen de trichlorure de phosphore. Le passage du chlorure de la triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3 (VII) s'effectue par hydrogénation en solution alcoolique en présence de pyridine, à l'aide d'un catalyseur de palladium précipité sur CaCO_3 , à 4 %. Cette réaction est très lente. Alors que dans le cas du chlorure énolique de *Steiner & Willhalm* (exempt du CH_3 en position 2 du cycle) elle dure 2 jours, elle demande pour notre exemple et dans les mêmes conditions 15 jours, ce qui s'explique par l'encombrement stérique provoqué par l'accumulation des groupes méthyliques dans les positions 1 et 2 du noyau⁷⁾.

La réduction du monocétoester VII en triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanol-3 (VIII) est réalisée par hydrogénation en solution alcoolique en présence de nickel *Raney*, ainsi que dans l'acide glacial en présence d'oxyde de platine⁸⁾. Dans les deux cas, la réaction est presque aussi lente que le passage de VI en VII. Pour cette raison,



⁵⁾ *U. Steiner & B. Willhalm, Helv. 35, 1752 (1952).*

⁶⁾ On évite de cette façon une méthylation dans une phase ultérieure.

⁷⁾ *H. C. Brown & R. S. Fletcher, J. Amer. chem. Soc. 72, 1223 (1950).*

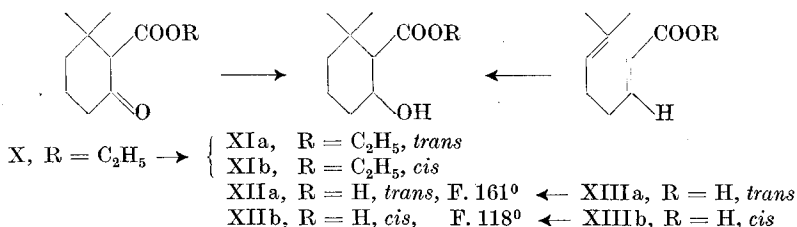
⁸⁾ Selon *Kappeler, Eschenmoser & Schinz, l. c.⁴⁾*

la réduction de VII par NaBH_4 , bien plus rapide, s'est avérée plus avantageuse, bien que l'hydroxyester obtenu par cette méthode soit accompagné d'un peu de diol.

Signalons encore que l'hydrogénation directe du dicétoester V effectuée en milieu neutre, en présence de nickel *Raney*, et complétée en milieu alcalin, fournit essentiellement le dihydroxyester, comme on pouvait le supposer.

L'hydroxyester VIII peut exister sous deux formes racémiques. Toutefois, les trois méthodes de préparation ont fourni un seul et même produit. L'hydroxyacide libre, le triméthyl-1,1,2-carbohydroxy-2-cyclohexanol-3 (IX) fond à 214° , et on n'isole des eaux-mères que d'autres quantités de ce même acide^{8a}). Une stéréomutation au cours de la saponification est exclue, comme le prouvent les propriétés du p-nitrobenzoate de VIII dont on isole, pour chaque hydroxyester obtenu toujours la même forme de F. 84° .

Ce résultat n'était pas à prévoir, car le cétoester analogue, mais dépourvu du groupe CH_3 en position 2 du cycle (X), donne par hydrogénation catalytique un mélange des deux hydroxyesters stéréoisomères XIa et XIb, en des proportions variables suivant que l'opération est conduite en milieu neutre ou acide. Les hydroxyacides corres-



pondants *trans* XIIa et *cis* XIIb purs, F. 161 et 118° , sont d'autre part obtenus par cyclisation des acides «apogéraniques» *trans* XIIIa et *cis* XIIIb, la réaction s'effectuant de façon spécifique du point de vue stérique⁹).

Comme on l'a déjà vu, l'hydroxyacide IX de F. 214° se forme également par cyclisation de l'acide aliphatique XIV⁴). Le produit XIV utilisé par Kappeler, Eschenmoser & Schinz devait être de forme *trans*, car l'alcool correspondant XV était identique¹⁰) à l'alcool déjà mentionné de Schinz & Simon³) et qui avait été préparé par transposition allylique du carbinol secondaire XVI en passant par le bromure. Selon B. Grédy¹¹), on obtient dans ces conditions les alcools primaires *trans*.

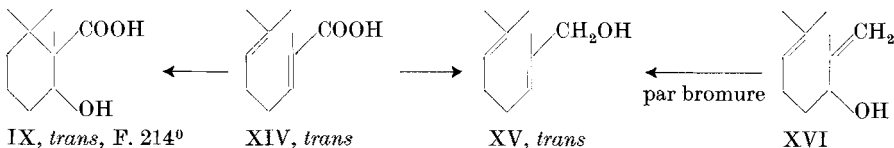
^{8a}) En accord avec Kappeler, Eschenmoser & Schinz l. c.⁴); ces auteurs n'ont cependant pas examiné les eaux-mères de plus près.

⁹) R. Helg & H. Schinz, *Helv.* **35**, 2406 (1952); G. Gamboni, H. Schinz & A. Eschenmoser, *Helv.* **37**, 964 (1954); G. Gamboni & H. Schinz, *Helv.* **39**, 1311 (1956).

¹⁰) L'identité est prouvée par les allophanates.

¹¹) Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 1101 (1936).

En admettant pour la cyclisation des acides XIV *trans* et *cis* un déroulement stérique analogue à celui de la cyclisation des acides XIII *trans* et *cis*, il résulte que l'hydroxyacide F. 214° possède la configuration *trans*. L'hydroxyacide *cis* devrait, d'autre part, être accessible par cyclisation de l'acide aliphatique *cis*.

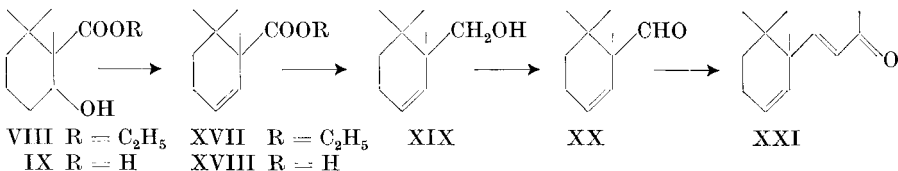


Selon *Gamboni, Eschenmoser & Schinz*¹²⁾, le groupe OH, engendré par addition d'un reste formyle pendant la cyclisation et la saponification subséquente au contact de l'eau, occupe probablement la position équatoriale. Dans l'hydroxyacide IX *trans*, le groupe COOH serait donc également équatorial, et le groupe CH₃ axial.

L'élimination d'eau en milieu acide à partir de l'hydroxyester VIII fournit un mélange de produits déshydratés⁴⁾. Pour conduire la réaction en sens unique, nous l'avons effectuée en présence d'une base organique. L'ester VIII, traité par le chlorure de thionyle en milieu pyridique, fournissait le triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexène-3 (XVII) avec un rendement de 25 %. Ce résultat médiocre s'explique par la position équatoriale du groupe OH. Toutefois, en effectuant l'opération par le tribromure de phosphore, également en présence de pyridine, dans des conditions un peu moins rigoureuses, on augmente le rendement à 50 %.

L'acide insaturé correspondant, XVIII, F. 150°, est identique au composé décrit par les auteurs mentionnés⁴⁾, qui en ont prouvé la constitution indiquée par les spectres UV. et IR.

L'ester XVII, réduit par LiAlH₄, donne le triméthyl-1,1,2-hydroxyméthyl-2-cyclohexène-3 (XIX), F. 115°, décrit également par les mêmes auteurs. L'allophanate fond à 144–145°.



L'alcool XIX est oxydé d'après la méthode de *A. Lauchenauer & H. Schinz*¹³⁾. Le triméthyl-1,1,2-formyl-2-cyclohexène-3 (XX), ob-

¹²⁾ *L. c.*; voir aussi *A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger & D. Arigoni*, *Helv.* **38**, 1890 (1955), ainsi que *P. A. Stadler, A. Nechvatal, A. J. Frey & A. Eschenmoser*, *Helv.* **40**, 1373 (1957).

¹³⁾ *Helv.* **32**, 1265 (1949); voir aussi *H. Schinz & collaborateurs*, *Helv.* **34**, 265, 1106 (1951); **35**, 1615, 1627, 1997, 2368, 2406 (1952); **37**, 2196 (1954). Jusqu'ici, aucun exemple n'avait été examiné, dans lequel l'atome de carbone portant le groupe CH₂OH fût quaternaire.

tenu avec un rendement de 50 %, est solide, F. 85°. Etant difficile à recristalliser, il a été caractérisé par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 127°. La constitution est confirmée par voie spectroscopique. Le spectre UV., qui accuse une absorption terminale à 210 m μ de $\log \varepsilon = 3,2$, exclut une conjugaison. D'autre part, le spectre IR. montre de larges bandes $\nu(\text{CO})-\text{CHO}$ et $\nu(\text{CH})-\text{CHO}$ à 1720 et 2700 cm^{-1} respectivement, caractéristiques pour les aldéhydes non conjugués. Une absorption $\delta(-\text{CH}=\text{CH}-)$ -*cis* apparaît à 700 cm^{-1} .

La condensation de l'aldéhyde XX avec l'acétone en présence de NaH fournit le triméthyl-1,1,2-(butène-2¹-one-2³)-yl-2-cyclohexène-3 (XXI). Cette cétone, purifiée par le réactif P de Girard & Sandulesco, montre les propriétés physiques suivantes: Eb. 82–83°/0,2 Torr; $d_4^{25} = 0,9424$; $n_D^{25} = 1,5004$; RM_D calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ |₂ 59,11; trouvée 60,06; $\text{EM}_D = + 0,95$.

La phénylsemicarbazone, jaunissant à la lumière, fond à 168–169°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone, à 174–175°.

Le spectre UV. de XXI est pareil à celui de l' α -ionone, montrant un maximum d'absorption à 228 m μ , $\log \varepsilon = 4,2$; aux environs de 300 m μ , on ne remarque aucune inflexion.

Au diagramme IR., on observe une bande $\nu(\text{CO})$ -conj. à 1675 cm^{-1} . Une bande $\nu(\text{CC})(-\text{CH}=\text{CH}-)$ *trans*-conj., provenant de la chaîne latérale, apparaît à 1618 cm^{-1} , une bande correspondante $\delta(\text{CH})$ à 990 cm^{-1} . La liaison éthylénique *cis* du cycle est indiquée par une bande $\delta(\text{CH})(-\text{CH}=\text{CH}-)$ à 705 cm^{-1} . Entre 810 et 840 cm^{-1} il n'y a pas d'absorption visible, ce qui prouve l'absence d'une double liaison trisubstituée. Le groupe CH_3CO se manifeste à 1180 cm^{-1} .

La cétone XXI, qui est une forme α pure, dégage une odeur de violette dont la nuance se distingue nettement de celles de l' α -ionone et de l' α -irone.

Nous remercions la Maison *Firmenich & Cie., Genève*, d'avoir bien voulu encourager ce travail.

Partie expérimentale¹⁴⁾.

Triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanedione-3,5 (V). 37 g de Na sont dissous dans 620 ml d'éthanol anhydre. Dans cette solution, on introduit goutte à goutte un mélange de 160 g d'oxyde de mésityle (IV) et de 280 g de méthylmalonate d'éthyle et l'on chauffe le tout à reflux 48 h. Par distillation, on élimine 450 ml d'alcool, et le résidu qui s'est solidifié est dissous dans 400 ml d'eau glacée. On extrait à l'éther les produits de départ non entrés en réaction. La solution aqueuse, est acidifiée avec de l'HCl 2-n.; le produit de condensation se sépare alors de la solution aqueuse qui est extraite à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée, et l'éther, évaporé. Le résidu est traité par du benzène anhydre qui, en distillant, entraîne les derniers restes d'eau. Le produit de condensation se cristallise au bout de 12 h. On obtient 280 g (76%) de dicétoester V. Recristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, le produit F. 90–92°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Calculé C 63,82 H 7,90% Trouvé C 63,70 H 8,02%¹⁵⁾

¹⁴⁾ Les F. ont été déterminés dans un bloc de cuivre et ne sont pas corrigés.

¹⁵⁾ Dosage exécuté avec env. 1 mg selon la méthode d'*Unterzaucher*.

Chlorure énolique VI du dicétoester V. 280 g de dicétoester sont dissous dans 630 g de chloroforme. On introduit à température ambiante 65 g de PCl_3 . Le mélange réactionnel est alors chauffé à reflux pendant 3 h. Après avoir éliminé 450 g de chloroforme par distillation, le résidu est versé sur 500 g de glace et le tout est extrait à l'éther. La solution étherée est traitée avec NaOH 2-n. pour éliminer le dicétoester non entré en réaction, lavée à l'eau, séchée et débarrassée du solvant. La majeure partie du résidu distille à 97–99°/0,1 Torr. Rendement en chlorure énolique VI 195 g (65%). Fraction d'analyse: $d_4^{20} = 1,1413$; $n_D^{20} = 1,4923$; RM_D calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}$ 61,48; trouvée 62,24; $\text{EM}_D = +0,75$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}$ Calculé C 58,89 H 7,00% Trouvé C 58,26 H 6,96%

Triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanone-3 (VII). 95 g de chlorure énolique VI soigneusement redistillés et dissous dans 200 ml d'alcool fin sont hydrogénés en présence de 4,5 g de Pd sur CaCO_3 , à 4%, et de 30 g de pyridine. L'absorption d' H_2 est extrêmement lente. La première molécule est absorbée en 40 h et les 95% de la deuxième en 12 jours.

Après avoir séparé le catalyseur par filtration et distillé une grande partie de l'éthanol, on extrait le produit hydrogéné à l'éther, lave plusieurs fois à l' HCl 2-n., puis à l'eau. La solution étherée est séchée et débarrassée du solvant. La distillation du résidu fournit, après une insignifiante fraction de tête, 65 g (80%) de monocétoester VII, Eb. 118°/11 Torr. Fraction d'analyse: $d_4^{20} = 1,0288$; $n_D^{20} = 1,4645$; RM_D calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ 57,08; trouvée 56,99.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Calculé C 67,87 H 9,40% Trouvé C 67,62 H 9,48%

Triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexanol-3 (VIII). a) *Hydrogénation catalytique du cétoester VII.* 30 g de cétoester VII sont dissous dans 100 ml d'alcool fin, auquel on ajoute 30 g de nickel *Raney*¹⁶⁾. L'hydrogénation est très lente et l'absorption d'une mol. d' H_2 dure 15 jours.

Après avoir éliminé le catalyseur par filtration et le solvant par distillation, on extrait le produit par de l'éther, lave à l'eau et évapore l'éther. La distillation fournit 28 g d'hydroxyester, Eb. 126°/11 Torr; $d_4^{20} = 1,0318$; $n_D^{20} = 1,4740$; RM_D calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 58,59; trouvée 58,36.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Calculé C 67,25 H 10,35% Trouvé C 67,00 H 10,43%

Le p-nitrobenzoate, recristallisé dans le nitrométhane, F. 84°.

L'hydrogénation dans l'acide acétique glacial en présence de PtO_2 donne un produit identique.

b) *Réduction du cétoester VII par NaBH_4 .* Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à robinet et d'un agitateur, on introduit 3,5 g (20% d'excès) de NaBH_4 auxquels sont ajoutés 30 ml d'éthanol à 95%. On laisse alors tomber goutte à goutte 65 g de monocétoester VII dissous dans 100 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est agité ensuite 4 h, et l'éthanol, évaporé au vide dans un bain dont la température ne dépasse pas 40°. Le résidu est alors traité à l'eau et à l' HCl , et extrait à l'éther. La solution étherée, lavée à l'eau, fournit, selon la méthode habituelle, 45 g (70%) d'hydroxyester VIII, Eb. 128–130°/11 Torr, et laisse un résidu solide de 17 g (diol), qui se cristallise partiellement.

Le p-nitrobenzoate, cristallisé dans le nitrométhane, F. 82–84°.

5 g d'hydroxyester VIII sont chauffés en tube scellé à 160° avec un excès de $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 20% pendant 6 h. Après le traitement habituel, on obtient 4,4 g d'hydroxy-acide IX, F. 210°. Recristallisé et sublimé, F. 214°. Le produit tiré des eaux-mères, montre, après purification, également F. 214°. A la fin, il ne reste que très peu de parties huileuses.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Calculé C 64,49 H 9,74% Trouvé C 64,48 H 9,79%

Triméthyl-1,1,2-carbéthoxy-2-cyclohexène-3 (XVII). a) *Déshydratation de VIII par SOCl_2 /pyridine.* A une solution de 6 g de SOCl_2 et de 14 g de pyridine anhydre dans 6 ml de CHCl_3 on ajoute goutte à goutte et en secouant une solution de 10 g d'hydroxyester VIII

¹⁶⁾ Préparé avec NaOH à 20%.

dans 12 ml de CHCl_3 . Le tout est alors porté à température du laboratoire, puis — en éliminant le CHCl_3 par distillation — progressivement à 80° ; pour finir on chauffe 20 min à 120° . Au mélange refroidi on ajoute alors 25 ml d'eau et secoue avec de l'éther. La solution étherée est lavée plusieurs fois à l'HCl et à l'eau. On obtient 2,0 g (25%) d'ester insaturé XVII, Eb. $101-104^\circ/11$ Torr. Fraction d'analyse: $d_4^{22} = 0,9491$; $n_D^{22} = 1,4642$; RM_D calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 56,60; trouvée 57,07.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Calculé C 73,43 H 10,27% Trouvé C 73,49 H 10,28%

b) *Déshydratation de VIII par PBr_3 /pyridine.* Dans un ballon à 3 cols, 14,5 g de PBr_3 sont dissous dans 15 ml d'éther de pétrole refroidi à 0° . On ajoute goutte à goutte un mélange de 26 g d'hydroxyester VIII, de 24 g de pyridine anhydre et de 20 ml d'éther de pétrole. Le tout est ensuite chauffé 1 h à reflux (bain 75°). Au mélange refroidi on ajoute alors 10 ml d'eau glacée et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée successivement par HCl , H_2O , HCl , H_2O , Na_2CO_3 , H_2O . Une première distillation donne 8,6 g d'ester insaturé XVII, Eb. $102-105^\circ/12$ Torr. Le résidu est pyrolysé à env. 200° dans le ballon même; on recueille de cette manière encore 3,6 g de bon produit. Rendement total en XVII 12,2 g (50%).

L'ester XVII, traité 3 h à reflux par $\text{KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 10%, est converti en acide XVIII, Eb. $170^\circ/11$ Torr, F. 150° . Dans ces conditions, la saponification est incomplète, et l'on récupère env. la moitié d'ester inattaqué.

Triméthyl-1,1,2-hydroxyméthyl-2-cyclohexène-3 (XIX). Sur 2,2 g de LiAlH_4 (100% d'excès) recouverts de 30 ml d'éther sec on verse lentement 12 g d'ester insaturé XVIII dissous dans 25 ml d'éther sec, de telle façon qu'un léger reflux du solvant soit maintenu. Le tout est ensuite chauffé 3 h à reflux. Après refroidissement, l'excès de LiAlH_4 est détruit avec une solution d'acétate d'éthyle dans l'éther, le mélange réactionnel est alors acidifié par HCl 1:1 et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée, et l'éther, évaporé.

Le résidu qui se solidifie fournit à la distillation sous pression réduite 0,5 g d'une fraction de tête contenant un peu de parties liquides et 7,5 g (75%) d'alcool XIX, Eb. $120-122^\circ/40$ Torr, F. 115° .

L'allophanate, recristallisé dans CH_3OH , F. $144-145^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé C 59,98 H 8,39% Trouvé C 59,61 H 8,34%¹⁵⁾

Triméthyl-1,1,2-formyl-2-cyclohexène-3 (XX). Dans un ballon Vigreux de 20 ml, muni d'une colonne de 8 cm de long, on traite 4 g d'alcool XIX avec 1,85 g d'isopropylate d'aluminium en chauffant de $70-100^\circ$ sous 15 Torr. Le développement gazeux est très intense pendant 45 min. Puis la température est portée quelques min à 140° pour éliminer les derniers restes d'alcool isopropylique. 6 g (50% d'excès) d'aldéhyde anisique sont ajoutés en une seule fois. Du mélange réactionnel devenu jaune-orange on distille progressivement l'aldéhyde formé qui passe de 95 à $105^\circ/20$ Torr. Rendement 2,1 g (50%) d'aldéhyde XX brut.

Une deuxième opération avec la même quantité d'alcool XIX donne 1,9 g d'aldéhyde brut. La redistillation des produits obtenus dans les deux essais fournit 3,5 g d'aldéhyde pur, Eb. $95-100^\circ/20$ Torr, F. 85° . Spectre UV. et spectre IR. voir partie théorique.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone, recristallisée dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F. 127° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ Calculé C 57,82 H 6,07% Trouvé C 57,84 H 5,98%¹⁵⁾

Triméthyl-1,1,2-(butène-2'-one-2'')-yl-2-cyclohexène-3 (XXI). 70 mg de NaH sont dissous dans 15 ml d'acétone anhydre. Le précipité blanc d'énolate d'acétone se colore au bout de 15 min en rouge brique. Le dégagement d' H_2 achevé, on introduit 3,5 g d'aldéhyde XX et le tout est secoué pendant 18 h sous azote. L'acétone est alors évaporée dans un ballon Vigreux sous vide partiel porté successivement jusqu'à 11 Torr. Le résidu est extrait à l'éther, et la solution étherée, lavée par H_2O , HCl , H_2O , Na_2CO_3 , H_2O . Le produit isolé de la solution étherée est distillé: 1° $95-105^\circ/15$ Torr; 1,0 g; aldéhyde récupéré, renfermant un peu d'isophorone; 2° $98-103^\circ/0,2$ Torr; 1,4 g; produit de condensation; 3° résidu 0,8 g.

Avec l'aldéhyde récupéré (fraction 1), on répète la condensation dans les mêmes conditions pour obtenir encore 0,25 g de produit de condensation; 0,6 g de fraction de tête sont éliminés.

Les fractions réunies de condensation (1,65 g) sont chauffées 1 h à reflux avec une solution de 2,2 g de réactif P de *Girard & Sandulesco* dans 15 ml de méthanol contenant 10% d'acide acétique glacial. Par le traitement habituel, on isole 0,2 g de parties n'ayant pas réagi. Les parties cétoniques sont distillées et recueillies en 3 fractions de 250, 750, 200 mg du même Eb. 82—83°/0,2 Torr. Fraction du milieu: $d_4^{25} = 0,9424$; $n_D^{25} = 1,5004$; RM_D calculée pour $C_{13}H_{20}O$ $[\eta]_D^{25}$ 59,11; trouvée 60,06; $EM_D = +0,95$. Spectre UV. et spectre IR. voir partie théorique.

$C_{13}H_{20}O$ Calculé C 81,20 H 10,48% Trouvé C 81,04 H 10,57%

Phénylsemicarbazone de XXI. La première et la troisième fraction, soit 0,45 g de cétone, sont chauffées 1 h à reflux avec 0,40 g de phénylsemicarbazide (base libre) dans 4 ml de méthanol. Après refroidissement, le dérivé se cristallise en partie. Pour éliminer l'excès de réactif, on redissout les cristaux en chauffant, puis on évapore le méthanol autant que possible. Le résidu est extrait par du chloroforme, la solution chloroformique est décantée des parties insolubles (majeure partie de l'excès de réactif) et lavée plusieurs fois à l'HCl et à l'eau pour éliminer les restes du réactif. Le résidu de la solution chloroformique est alors dissous dans le méthanol d'où la cristallisation se fait assez rapidement. On isole 0,45 g de phénylsemicarbazone, F. 168—169°, qui jaunit à la lumière.

$C_{20}H_{27}ON_3$ Calculé C 73,81 H 8,36% Trouvé C 73,80 H 8,39%

L'eau-mère est évaporée et le résidu traité par de l'éther de pétrole. On isole de cette façon env. 0,10 g de cristaux, F. 165—166°. L'éther de pétrole contient un peu de cétone non entrée en réaction.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de XXI. 0,20 g de phénylsemicarbazone F. 168—169° sont traités avec une solution de 0,12 g de dinitrophénylhydrazine dans 5 ml de méthanol contenant 2% d'HCl. A peine chauffé le mélange à env. 50°, la dinitrophénylhydrazone est formée et se cristallise spontanément. Le précipité est filtré et repris dans le benzène. La solution benzénique est filtrée des traces de parties insolubles. Le benzène est alors évaporé, et le résidu, dissous dans un peu de chloroforme auquel on ajoute du méthanol. La dinitro-2,4-phénylhydrazone se cristallise en aiguilles rouges, F. 174—175°.

$C_{18}H_{24}O_4N_4$ Calculé C 61,27 H 6,48 Trouvé C 61,36 H 6,42%

Les analyses ont été effectuées dans notre laboratoire de microanalyse (direction M. W. Manser). Dans plusieurs exemples, la nouvelle méthode de *Unterzaucher* a été utilisée. Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. G. Naville. Les spectres IR. ont été déterminés par M. R. Dohner.

SUMMARY.

By modifying a method formerly described, 1,1,2-trimethyl-2-carbethoxy-cyclohexan-3-one, 1,1,2-trimethyl-2-carbethoxycyclohexan-3-ol, and 1,1,2-trimethyl-2-carbethoxy-cyclohex-3-ene have been prepared. Starting from this latter compound and passing through the corresponding alcohol and aldehyde, 1,1,2-trimethyl-2-(2¹-buten-2³-on)-yl-cyclohex-3-ene has been obtained. This ketone differs from α -ionone by the position of the isolated methyl group, which is situated in position 2 (instead of 3) of the ring.

Laboratoire de chimie organique
de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zurich.