2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 130° (zweimal aus CH_3OH).

3,802 mg Subst. gaben 8,395 mg CO_2 und 2,112 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ Ber. C 60,32 H 6,19% Gef. C 60,26 H 6,22%

Cyclisationsversuch mit Keton III. 2,9 g frisch destilliertes Keton III wurden langsam unter Rühren zu 22 g 85-proz. H_3PO_4 bei 0° zugetropft. Darauf rührte man das Gemisch 30 Min. bei 28° weiter. Zur Aufarbeitung versetzte man den Kolbeninhalt bei 0° langsam mit 25 cm³ Wasser. Das ausgefällte Produkt wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und Na_2CO_3 gewaschen. Die Destillation bei 12 mm ergab: 1. 82—100° 0,44 g; 2. 100—124° 0,74 g; 3. Rückstand (Harz) 1,5 g. Die Fraktionen 1 und 2 lieferten bei Behandlung mit *Girard*-Reagens P keine ketonischen Anteile mehr. Der Rückstand wurde mit 20-proz. KOH—CH_3OH gekocht, um eventuell vorhandene Phosphorsäureester (Anlagerung von H_3PO_4 an eine der Doppelbindungen) zu verseifen. Man erhielt aber keine destillierbaren Produkte.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

7-Methyl-octadien-(2,6)-ol-(1) wurde hergestellt und in 10-Methyl-undecatrien-(3,5,9)-on-(2) übergeführt. Aus diesem „Apo-pseudojonon" liess sich durch Behandlung mit Phosphorsäure unter den üblichen Bedingungen kein cyclisches Isomeres gewinnen, da Zersetzung in Kohlenwasserstoffe und Harze eintrat.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

---

299. Cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») en acide diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2

par **R. Helg**[1]) et **H. Schinz.**

(11 X 52)

L. Willimann & H. Schinz[2]) ont démontré que la méthyl-10-undécatriène-3,5,9-one-2 («apo-pseudoionone»), composé assez instable, se prête mal à l'étude de la cyclisation. Pour cette raison, nous avons préparé l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide «apogéranique») qui a permis de déterminer de quelle façon les composés de structure «apogéranique» se cyclisent.

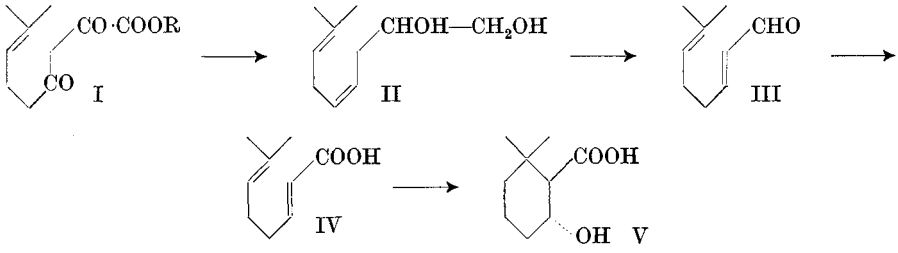
A. *Synthèse et cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque.*

Le produit de départ le plus indiqué pour la synthèse de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (IV) serait le méthyl-5-hexène-4-al-1.

[1]) Voir Thèse *R. Helg*, E.P.F., Zurich 1950.

[2]) Helv. **35**, 2401 (1952).

Cet aldéhyde étant difficilement accessible[1]), l'acide IV fut préparé par une voie inhabituelle[2]):



La condensation de la méthyl-hepténone avec l'ester oxalique produit l'ester méthyl-8-nonène-7-dione-2,4-oïque (I)[3]). Celui-ci a été réduit avec un grand excès de $LiAlH_4$. Il résulta de cette opération, par perte simultanée d'une molécule d'eau, un glycol $C_{10}H_{18}O_2$ qui a été considéré comme étant constitué principalement de méthyl-8-nonadiène-4,7-diol-1,2 (II)[4]). L'oxydation de ce produit par l'acide periodique[5]) fournit le méthyl-7-octadiène-2,6-al-1 (apocitral III)[6]); semicarbazone F. 168–169°, λ_{max} 264 mμ[7]), (log ε = 4,9); dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 116,5°. L'oxydation de l'aldéhyde III par l'oxyde d'argent conduit à l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide apogéranique IV), dont les constantes physiques sont: d_4^{20} = 0,9631; n_D^{20} = 1,4783. Le spectre UV. indique λ_{max} 218 mμ, log ε = 3,9. La forme stérique est inconnue; il s'agit probablement d'un mélange cis-trans. Le sel de benzyl-isothio-urée fond à 153°.

La cyclisation de l'acide IV fut faite à l'aide du mélange d'acide formique et d'acide sulfurique concentré selon *K. Bernhauer & K. Forster*[8]), dans les conditions provoquant la cyclisation de l'acide géranique. L'acide apogéranique est cyclisé presque quantitativement avec addition simultanée d'une molécule d'eau et forme l'acide diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2. Comme il est démontré plus loin, cet hydroxy-acide de F. 161° possède la forme trans (V).

[1]) Voir Thèse *H. Grütter*, EPF, Zurich 1949.

[2]) Entretemps *M. D. Suffer, R. A. Stewart & G. L. Smith* ont décrit la préparation de l'hydroxy-3-naphtaldéhyde-2 à partir de l'éthoxalyl-3-tétralone-2 par une méthode analogue, Am. Soc. **74**, 1556 (1952).

[3]) *H. Schinz & M. Hinder*, Helv. **30**, 1349 (1947).

[4]) Il n'a pas été établi si le glycol II était insaturé en β, γ ou en α, β. En admettant la validité de la règle de *A. St. Pfau & Pl. A. Plattner*, Helv. **15**, 1250 (1932) également pour la déshydratation des diols-1,3 sec.-sec., la position β, γ de la double liaison est la plus probable.

[5]) Organic Reactions II, 341 (1944).

[6]) L'oxydation periodique est donc accompagnée d'une migration de la liaison éthylénique de β, γ en α, β.

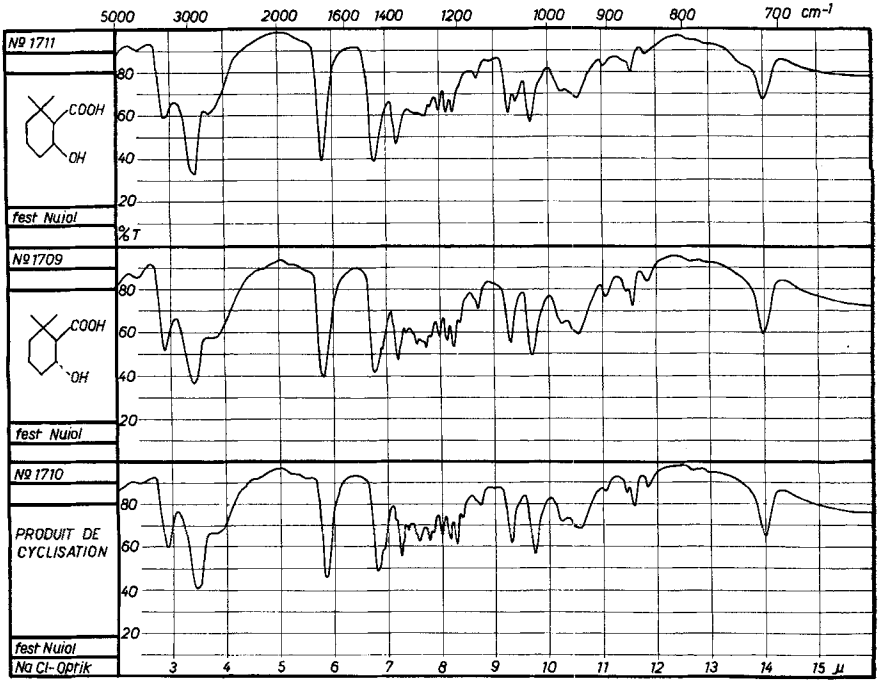
[7]) Absorption typique pour la semicarbazone d'un composé à fonction carbonyle, insaturé en α, β.

[8]) J. pr. **147**, 199 (1936); voir aussi *Ch. A. Vodoz & H. Schinz*, Helv. **33**, 1313 (1950).

Ce résultat inattendu, dû à l'absence du groupe méthyle en position β du groupe COOH, mérite d'être relevé, car la formation de produits cycliques hydratés n'avait encore jamais été observée dans nos essais de cyclisation[1]).

B. *Synthèse des acides cis- et trans-diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2.*

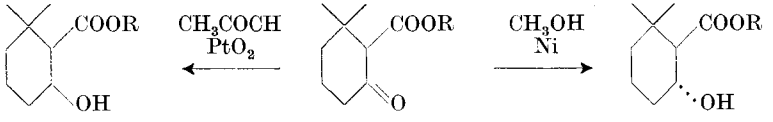
Afin d'identifier l'hydroxy-acide issu de la cyclisation de l'acide apogéranique, les acides cis- et trans-diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2 (VIII) ont été préparés par réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3 (VI)[2]) et saponification subséquente de l'hydroxy-ester VII obtenu. La réduction fut effectuée d'une part dans l'acide acétique glacial en présence d'oxyde de platine et d'autre part en milieu méthanolique avec le nickel de *Raney* comme catalyseur. Les hydroxy-esters (a) et (b) obtenus qui présentent pratiquement les mêmes données physiques



[1]) Selon les conceptions de la théorie électronique, la stabilisation du stade intermédiaire de la cyclisation (cation carbénium ou complexe π) s'effectue dans le présent cas par addition primaire d'un reste formyle, alors que chez les véritables composés terpéniques, pourvus du groupe méthyle en question, elle se fait par perte d'un proton.

[2]) Préparation du céto-ester selon les indications de *U. Steiner & B. Willhalm*, Helv. **35**, 1752 (1952); pli cacheté du 11. IV. 49.

diffèrent néanmoins l'un de l'autre: (a) donne surtout un allophanate F. 169–170°, alors que celui de (b) fond en majeure partie à 143–144°.

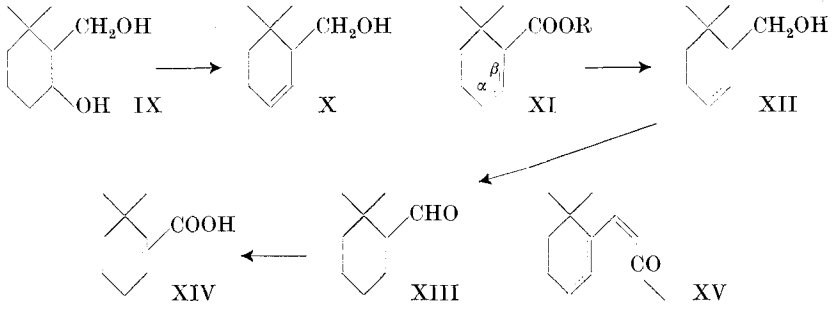


VII a R = C_2H_5 VI VII b R = C_2H_5
VIII a R = H VIII b R = H

En nous fondant sur les travaux de *G. Vavon & J. Flurer*[1]) ainsi que sur ceux de *M. Godchot &* Mlle *G. Cauquil*[2]) dans la série des méthylcyclanones (règle d'*Auwers & Skita*), nous avons admis dans le premier cas la forme cis, dans le second la forme trans. Les hydroxy-acides obtenus à partir de leurs esters montraient F. 103° et 161°, le second des deux produits n'étant peut-être pas tout à fait pur. L'acide trans de F. 161° est identique au produit engendré par l'acide apogéranique, comme il a été prouvé par le F. du mélange et les spectres IR. (voir figures).

C. *De quelques autres composés de structure apo-cyclogéranique.*

Après la préparation des acides β-hydroxy-α,β-dihydro-apocyclogéraniques, celle des composés apo-cyclogéraniques normaux, c.-à-d. non hydratés fut entreprise[3]).



La réduction du céto-ester VI par $LiAlH_4$ donne naissance au diol IX dont le diacétate perd difficilement une molécule d'acide acétique par pyrolyse. Le monoacétate primaire résultant fournit par saponification l'α-apo-cyclogéraniol X[4]), dont l'allophanate fond à 157—158°.

La déshydratation de l'hydroxy-ester VII (réduction en milieu acétique) par le mélange de chlorure de thionyle et de pyridine est plus aisée; à partir de l'ester insaturé XI ainsi formé et qui renferme

[1]) Bl. [4] **45**, 754, 765 (1929). [2]) C. r. **190**, 642 (1930).

[3]) *J. D. Chanley*, Am. Soc. **70**, 244 (1948), décrit un représentant de cette série, le diméthyl-1,1-acétyl-2-cyclohexène-2, obtenu par transposition du diméthyl-1,1-éthynyl-2-hydroxy-2-cyclohexane. Plus tard, *J. Heilbron, E. R. H. Jones, J. B. Toogood & B. C. L. Weedon*, Soc. **1949**, 2028, ont préparé la β-apo-ionone par hydrogénation partielle de la cétone acétylénique correspondante.

[4]) Voir p. 2407, note 4; la forme α est en outre prouvée par le spectre UV. de l'allophanate.

probablement une certaine quantité d'isomère α[1]), on obtient après réduction par $LiAlH_4$ l'apo-cyclogéraniol XII, lui aussi un mélange des formes α et β. Celui-ci conduit par oxydation selon *A. Lauchenauer & H. Schinz*[2]) à l'apo-cyclocitral XIII, apparemment plus riche en forme β que l'alcool XII; semicarbazone F. 204–205°, λ_{max} 264 mμ, (log ε = 4,35)[3]); dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 183°. L'aldéhyde s'oxyde facilement à l'air en acide correspondant XIV de F. 140–141°, qui présente la forme β pratiquement pure.

A partir de XIII, nous avons tenté la préparation de l'apo-ionone XV[4]), mais il n'a pas été possible de l'obtenir: dans tous nos essais de condensation avec l'acétone[5]) – exécutés en présence d'éthylate, d'hydrure ou d'amidure de sodium, d'isopropylate d'aluminium, d'eau de baryte – l'aldéhyde de départ a été récupéré ou résinifié.

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

Partie expérimentale[6]).

A. Synthèse et cyclisation de l'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque.

Méthyl-8-nonadiène-4,7-diol-1,2 (II). Dans un ballon se trouvent 5,0 g de $LiAlH_4$ en suspension dans 350 cm³ d'éther anhydre. En agitant, on ajoute lentement 20,0 g d'ester méthyl-8-nonène-7-dione-2,4-oïque (I)[7]) en solution dans 200 cm³ d'éther. L'opération (1 h.) est conduite de telle sorte que l'éther demeure en légère ébullition. On chauffe ensuite 2 h. 30 à reflux pour achever la réaction. Le ballon est alors refroidi à −15° et l'excès de réactif est détruit par quelques cm³ d'acétate d'éthyle. On verse le tout sur de l'HCl 2-n. refroidi et décante la phase aqueuse qui est extraite à fond par de l'éther. La solution éthérée est lavée par de l'eau. On obtient à la distillation: 1. 120—125° (11 mm) 1,0 g; 2. 98—101° (0,01 mm) 10,3 g. La fraction 2 donne une fraction intermédiaire ayant pour constantes: $d_4^{19} = 0{,}9788$; $n_D^{19} = 1{,}4798$; RM_D calculée pour $C_{10}H_{18}O_2$ 50,49; trouvée 49,51.

3,753 mg subst. ont donné 9,719 mg CO_2 et 3,539 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$ Calculé C 70,54 H 10,66% Trouvé C 70,67 H 10,55%

Méthyl-7-octadiène-2,6-al-1 (III). 82 cm³ d'HIO_4 0,52-m. sont ajoutés à 7,7 g de diol II en solution dans 50 cm³ de CH_3OH contenus dans un flacon. Le liquide s'échauffe jusqu'à 35°. On laisse reposer 6 h. à l'abri de la lumière, le flacon étant bouché. On verse ensuite dans une ampoule à décanter contenant de la glace et de l'éther de pétrole. La solution d'éther de pétrole est secouée successivement avec Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$ et H_2O. La distillation donne 2,6 g d'apocitral III, $Eb._{12}$ 82—84°.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: aiguilles rouges, F. 116,5° (cristallisées 2 fois dans CH_3OH).

3,724 mg subst. ont donné 7,711 mg CO_2 et 1,903 mg H_2O

$C_{15}H_{18}O_4N_4$ Calculé C 56,59 H 5,70% Trouvé C 56,51 H 5,72%

---

[1]) Voir chapitre sur la déshydratation des β-hydroxy-esters dans «Organic Reactions», **I,** 11 (1942).

[2]) Helv. **32,** 1265 (1949). [3]) C'est donc le dérivé de la forme β.

[4]) Cétone préparée selon une autre méthode par *Heilbron, Jones, Toogood & Weedon,* voir p. 2409, note 3.

[5]) Voir condensation du cyclocitral avec l'acétone, *H. Köster,* B. **77,** 559 (1944); les aldéhydes α et β purs conduisent tous deux à des mélanges identiques d'α et de β-ionone; le même phénomène a été observé chez les irones, *H. Favre & H. Schinz,* Helv. **35,** 1627 (1952).

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

[7]) Préparé selon *H. Schinz & M. Hinder,* Helv. **30,** 1349 (1947).

Semicarbazone: F. 168—169° (recristallisée dans CH_3OH); λ_{max} 264 mμ, log $\varepsilon = 4{,}9$.

3,730 mg subst. ont donné 8,425 mg CO_2 et 2,891 mg H_2O

$C_{10}H_{17}ON_3$ Calculé C 61,51 H 8,78% Trouvé C 61,64 H 8,67%

Acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (IV). 2,2 g d'apocitral III, 5,4 g d'Ag_2O en suspension dans 12 cm³ d'eau et 1,2 cm³ de C_2H_5OH sont refroidis à 0°. 2,4 g de NaOH en solution dans 4,8 cm³ d'eau sont ajoutés lentement, par petites portions. Le mélange est secoué pendant 2 jours: l'intérieur du récipient se couvre d'un miroir d'Ag. On filtre ensuite, lave abondamment le précipité d'Ag à l'eau chaude, acidifie le filtrat avec H_2SO_4 2-n. et extrait par de l'éther. On reprend par NaOH 2-n., élimine les parties neutres par décantation et acidifie à nouveau la solution aqueuse. On extrait l'acide par de l'éther et le distille (1,25 g). Fraction d'analyse: $Eb._{0,1}$ 100—101°; $d_4^{20} = 0{,}9631$; $n_D^{20} = 1{,}4783$; RM_D calculée pour $C_9H_{14}O_2$ $\overline{|2}$ 44,36; trouvée 45,33; $EM_D = +0{,}97$.

3,506 mg subst. ont donné 8,984 mg CO_2 et 2,857 mg H_2O

$C_9H_{14}O_2$ Calculé C 70,10 H 9,15% Trouvé C 69,93 H 9,12%

Spectre UV.: λ_{max} 218 mμ, log $\varepsilon = 3{,}9$.

Sel de benzyl-isothio-urée: F. 153° (recristallisé dans CH_3OH).

3,665 mg subst. ont donné 8,548 mg CO_2 et 2,501 mg H_2O

$C_{17}H_{24}O_2N_2S$ Calculé C 63,72 H 7,55% Trouvé C 63,65 H 7,64%

Cyclisation de l'acide IV. On ajoute à 1,10 g d'acide apogéranique IV un mélange de 2,04 cm³ d'HCOOH (98—100%) et de 0,12 cm³ d'H_2SO_4 conc. Après un faible échauffement, le liquide passe lentement au brun-rouge. On le laisse reposer jusqu'au lendemain à température ambiante. On évapore alors l'HCOOH sous vide, prend par NaOH 2-n. en présence d'éther pour séparer la partie neutre (0,05 g). La solution aqueuse est acidifiée par HCl 1:1 à froid (congo) et extraite par de l'éther. La distillation donne 880 mg de solide, $Eb._{0,1}$ env. 124°. Recristallisé dans l'eau contenant un peu de CH_3OH, le produit présente immédiatement F. 161°. Pour l'analyse, il est sublimé (90°/0,01 mm).

3,770 mg subst. ont donné 8,672 mg CO_2 et 3,188 mg H_2O

7,125 mg subst. ont donné 1,990 cm³ CH_4 (21°; 728 mm)

$C_9H_{16}O_3$ Calculé C 62,76 H 9,36 2 «H» 1,18%

Trouvé „ 62,78 „ 9,46 «H» 1,12%

Spectre IR. voir fig.

B. Synthèse des acides cis et trans diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxyliques-2.

Réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carbéthoxyl-2-cyclohexanone-3 (VI) en milieu acétique. 3,96 g de céto-ester VI sont dissous dans 5 cm³ d'acide acétique glacial et hydrogénés en présence de 120 mg de PtO_2. Absorption 1 mol. d'H_2. L'acide acétique est évaporé sous vide et le résidu distillé. On obtient 3,85 g d'hydroxy-ester VII (a); $Eb._{0,04}$ 79—80°; $d_4^{19} = 1{,}0312$; $n_D^{19} = 1{,}4644$; RM_D calculée pour $C_{11}H_{20}O_3$ 53,98; trouvée 53,63.

3,895 mg subst. ont donné 9,380 mg CO_2 et 3,452 mg H_2O

$C_{11}H_{20}O_3$ Calculé C 65,97 H 10,07% Trouvé C 65,72 H 9,92%

Allophanate (cis): F. 169—170° (recristallisé 2 fois dans CH_3OH).

3,780 mg subst. ont donné 7,556 mg CO_2 et 2,605 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_5N_2$ Calculé C 54,53 H 7,75 Trouvé C 54,55 H 7,71%

Des liqueurs-mères, on isole une faible quantité de la forme trans, F. 143—144°.

Saponification de l'hydroxy-ester VII (a). 800 mg d'ester sont saponifiés dans 1,4 cm³ de C_2H_5OH contenant en solution 350 mg de KOH (4 h. de chauffage à reflux). L'alcool est ensuite distillé sous vide. Le résidu étendu avec de l'eau est repris par de l'éther: on ne trouve pas de neutres. La solution aqueuse est acidifiée par HCl et extraite par l'éther. La distillation donne 500 mg de produit solide VIII (a), F. 149°, après cristallisation dans CH_3OH fortement aqueux et sublimation (80°/0,01 mm). L'essai de mélange avec l'hydroxy-acide de la cyclisation provoque un abaissement du F. (F. 129°).

3,684 mg subst. ont donné 8,466 mg CO_2 et 3,086 mg H_2O

$C_9H_{16}O_3$ Calculé C 62,76 H 9,36% Trouvé C 62,71 H 9,37%

Il s'agit d'un mélange des formes cis et trans. Par recristallisations dans l'éther de pétrole-cyclohexane, il a été isolé, à côté d'une faible quantité d'hydroxy-acide trans (F. 161°, sans dépression avec celui de la cyclisation), la forme cis dont une fraction, purifiée par sublimation, a été analysée; F. 103°. Spectre IR. voir fig.

3,800 mg subst. ont donné 8,722 mg CO_2 et 3,148 mg H_2O

$C_9H_{16}O_3$ Calculé C 62,76 H 9,36 Trouvé C 62,64 H 9,27%

Réduction catalytique de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3 (VI) en milieu méthanolique. 19,8 g de céto-ester VI, en solution dans 40 cm³ de CH_3OH, sont hydrogénés en présence de 1 g de Ni de *Raney*. Absorption: 1 mol. d'H_2. On obtient 19,4 g d'hydroxy-ester VII (b), Eb.$_{0,1}$ 86—87°. Fraction d'analyse: $d_4^{21} = 1{,}0313$; $n_D^{21} = 1{,}4638$; RM_D calculée pour $C_{11}H_{20}O_3$ 53,98; trouvée 53,46.

Allophanate (trans): F. 143—144° (recristallisé 8 fois dans CH_3OH).

3,756 mg subst. ont donné 7,515 mg CO_2 et 2,604 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_5N_2$ Calculé C 54,53 H 7,75% Trouvé C 54,60 H 7,75%

Dans les liqueurs-mères, la forme cis, F. 169—170°, a été trouvée.

Saponification de l'hydroxy-ester VII (b). 2,0 g d'ester sont saponifiés à reflux (3 h.) par une solution de 10 cm³ de KOH—CH_3OH à 25%. On obtient 1,65 g d'acide VIII (b) distillé qui se solidifie instantanément. Il est recristallisé (éther de pétrole-cyclohexane) jusqu'à constance du F. (161—162°). Pour l'analyse, l'acide est sublimé.

3,582 mg subst. ont donné 8,264 mg CO_2 et 3,004 mg H_2O

$C_9H_{16}O_3$ Calculé C 62,76 H 9,36% Trouvé C 62,83 H 9,38%

Il ne provoque pas de dépression du F. à l'essai de mélange avec l'acide de la cyclisation; son spectre IR. est identique à celui de ce dernier (voir fig.).

Une fraction ayant la forme cis (F. 103°) a été séparée des liqueurs-mères.

C. De quelques autres composés de structure apo-cyclogéranique.

α-Apo-cyclogéraniol (X).

Réduction du céto-ester VI par $LiAlH_4$. 10,0 g de céto-ester en solution dans 70 cm³ d'éther anhydre sont réduits par 2,06 g de $LiAlH_4$ en suspension dans 70 cm³ d'éther. La réaction est achevée par chauffage à reflux pendant 3 h. Le complexe est décomposé par H_2SO_4 2-n. glacé. La distillation donne 6,1 g de diol IX, Eb.$_{0,15}$ 108—110°, à côté de 1,9 g de têtes. La fraction principale cristallise partiellement après quelques jours (température ambiante). Après 3 recristallisations dans le benzène, le produit fond à 85,5°.

3,672 mg subst. ont donné 9,190 mg CO_2 et 3,785 mg H_2O

$C_9H_{18}O_2$ Calculé 68,31 H 11,47% Trouvé C 68,30 H 11,53%

Le filtrat (1,0 g) est constitué par du diol impur (fraction intermédiaire trouvé C 69,14, H 11,31%).

Déshydratation du diol IX. 3,85 g du diol solide sont chauffés à 140—150° dans un *Vigreux* avec 10 g d'anhydride acétique et quelques gouttes de pyridine (6 h.). Le diacétate obtenu (5,6 g, Eb.$_{11}$ 142—144°) est chauffé à 300—330°/700 mm: il reste inchangé. Pyrolyse à 450—500°: après élimination par NaOH 2-n. de l'acide acétique libéré, le produit est distillé sous 11 mm: 1. 50—97° 1,2 g, têtes; 2. 98—100° 0,5 g, mono-acétate; 3. 100—145°, diacétate inchangé avec peu de mono-acétate. La fraction 2 est saponifiée dans 3 cm³ de KOH—CH_3OH à 10% (30 min. à reflux). L'alcool obtenu est distillé (300 mg).

Allophanate: F. 157—158° (recristallisé dans CH_3OH). Spectre UV.: aucune absorption entre 220 et 400 mμ: l'alcool est donc insaturé en β,γ.

3,739 mg subst. ont donné 8,005 mg CO_2 et 2,710 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Calculé C 58,39 H 8,02% Trouvé C 58,43 H 8,11%

β-Apo-cyclocitral (XIII) et acide β-apo-cyclogéranique (XIV).

Déshydratation de l'hydroxy-ester VII cis. 43 g d'hydroxy-ester VII (a) en solution dans 30 cm³ de $CHCl_3$ sont ajoutés goutte à goutte à un mélange refroidi à 0° de 28,6 g (1,1 mol.) de $SOCl_2$, 58 g (3,3 mol.) de pyridine et 30 cm³ de $CHCl_3$ (distillé sur P_2O_5).

On introduit encore 40 cm³ de $CHCl_3$ et on laisse reposer 30 min. à température ambiante. Le ballon est ensuite chauffé lentement jusqu'à 120° avec distillation du $CHCl_3$. Il se forme deux couches, dont l'inférieure se prend en masse. Le tout est versé dans de l'eau et extrait par de l'éther. La pyridine est éliminée par des lavages à l'eau et à l'HCl. On obtient 30 g d'ester déshydraté XI, $Eb._{11}$ 94—100°.

Réduction de l'ester XI par $LiAlH_4$. On réduit l'ester apo-cyclogéranique XI (27,6 g dans 70 cm³ d'éther) par $LiAlH_4$ (3,2 g en suspension dans 150 cm³ d'éther) selon la technique habituelle. On obtient 20,8 g d'apo-cyclogéraniol XII, $Eb._{13}$ 90—94°.

Allophanate: F. 163° (recristallisé dans CH_3OH). Spectre UV.: absorption entre 220 mμ ($\log \varepsilon = 2{,}94$) et 370 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}84$) avec plusieurs inflexions: il s'agit d'un mélange riche en forme β.

3,640 mg subst. ont donné 7,809 mg CO_2 et 2,637 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_3N_2$ Calculé C 58,39 H 8,02% Trouvé C 58,55 H 8,11%

Oxydation de l'alcool XII en aldéhyde XIII. 8,70 g d'apo-cyclogéraniol (mélanges des formes α et β) sont chauffés avec 3,75 g d'isopropylate d'Al[1]) (ballon de *Vigreux* avec une colonne isolée mesurant 10 cm). Après 45 min. à 70—100° sous 12 mm, l'alcool isopropylique ayant été chassé, on ajoute en une portion 11,6 g d'aldéhyde anisique fraîchement distillé; le ballon est aussitôt chauffé de telle sorte que l'apo-cyclocitral XIII distille rapidement. La rectification de celui-ci donne 6,0 g, $Eb._{12}$ 86—96°.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone: aiguilles rouges F. 183° (recristallisées 4 fois dans $CHCl_3$). Dans les liqueurs-mères, le dérivé α jaune clair a été observé.

3,760 mg subst. ont donné 7,808 mg CO_2 et 1,911 mg H_2O

$C_{15}H_{18}O_4N_4$ Calculé C 56,59 H 5,70% Trouvé C 56,67 H 5,69%

Semicarbazone: F. 204—205° (recristallisée 4 fois dans CH_3OH—$CHCl_3$. Spectre UV.: λ_{max} 264 mμ, $\log \varepsilon = 4{,}35$.

3,720 mg subst. ont donné 8,381 mg CO_2 et 2,882 mg H_2O

$C_{10}H_{17}ON_3$ Calculé C 61,51 H 8,78% Trouvé C 61,48 H 8,67%

Acide apo-cyclogéranique (XIV). L'oxygène de l'air, à température ambiante, oxyde l'aldéhyde XIII en acide correspondant XIV. Ce dernier est purifiable par sublimation (70°/0,01 mm). Il fond à 140—141°.

3,740 mg subst. ont donné 9,590 mg CO_2 et 3,070 mg H_2O

$C_9H_{14}O_2$ Calculé C 70,10 H 9,15% Trouvé C 69,97 H 9,20%

Les analyses ont été faites par M. *W. Manser* au laboratoire de micro-analyse de l'E.P.F.

Les spectres UV. ont été déterminés en solution alcoolique par M. *O. Häfliger* à l'aide d'un appareil de *Beckman*, et les spectres IR. par M. *Hs. H. Günthard* dans un spectrophotomètre *Baird*.

RÉSUMÉ.

A. L'acide méthyl-7-octadiène-2,6-oïque (acide apo-géranique) est préparé. Sa cyclisation fournit l'acide trans diméthyl-1,1-cyclohexanol-3-carboxylique-2 qui est l'hydrate de l'acide apo-cyclogéranique attendu.

B. Les esters et acides cis- et trans-diméthyl-cyclohexanol-3-carboxylique-2 sont préparés à partir de la diméthyl-1,1-carboxéthyl-2-cyclohexanone-3.

C. L'apo-cyclogéraniol, l'apo-cyclocitral et l'acide apocyclogéranique sont préparés sous forme d'isomères purs ou de mélanges d'isomères.

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

[1]) Méthode de *Lauchenauer & Schinz*, Helv. **32**, 1265 (1949).