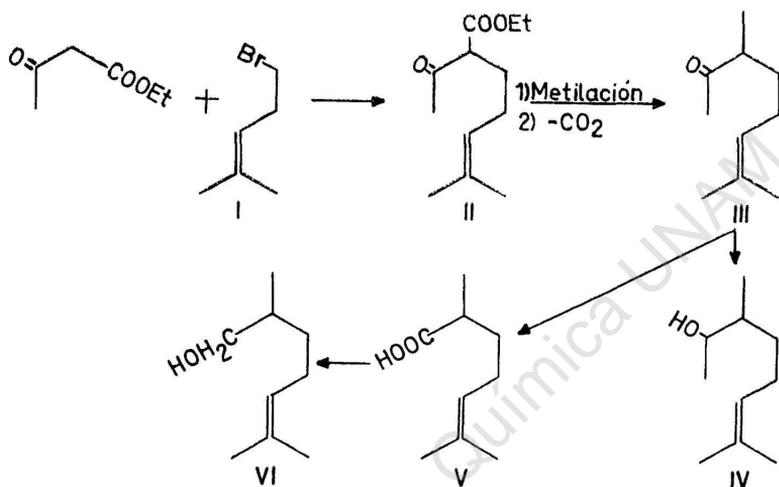


Síntesis de 2-ceto-3,7-dimetiloct-6-eno III y compuestos relacionados



En presencia de hidruro de sodio se condensó el acetoacetato de etilo al 1-bromo-4-metilpent-3-eno I, preparado a partir de α -acetiltirolactona de acuerdo con Julia *et al* (1). Se metiló con yoduro de metilo el ceto-éster obtenido II y por descarboxilación, se obtuvo la

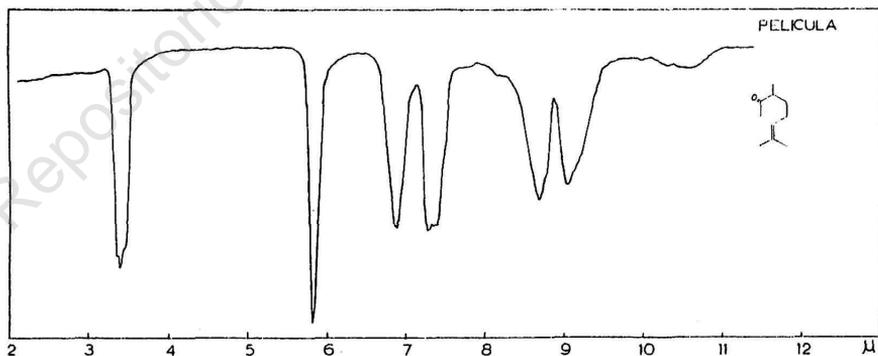


Fig. 1

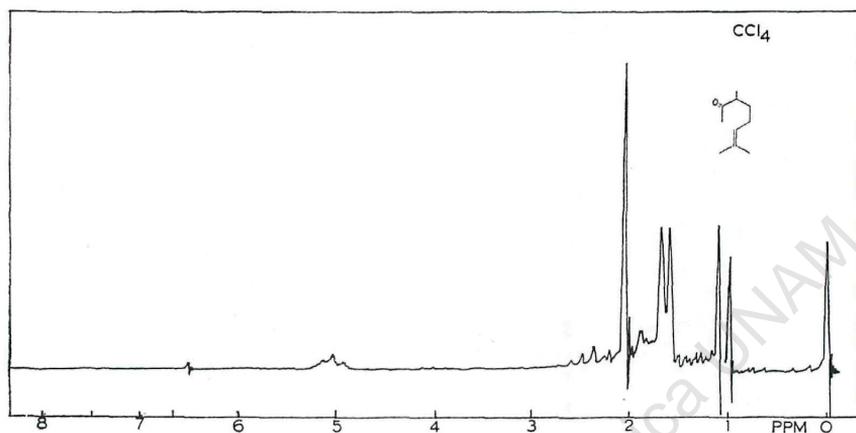


Fig. 2

cetona deseada III, p. e. 20° a 0.2 mm; $d_{25} 1.2021$; $n_D^{25} 1.4430$; I. R. (Fig. 1); rmn (Fig. 2).

Anál. Calc. para $C_{10}H_{18}O$: C, 77.86; H, 11.76; O, 10.37.

Encontrado: C, 77.84; H, 11.81; O, 10.35.

El alcohol IV se obtuvo por reducción con $NaBH_4$ de la cetona III; p. e. 45° a 3 mm; $n_D^{25} 1.4547$; $d_{25} 0.8440$; I. R. (Fig. 3), rmn (Fig. 4).

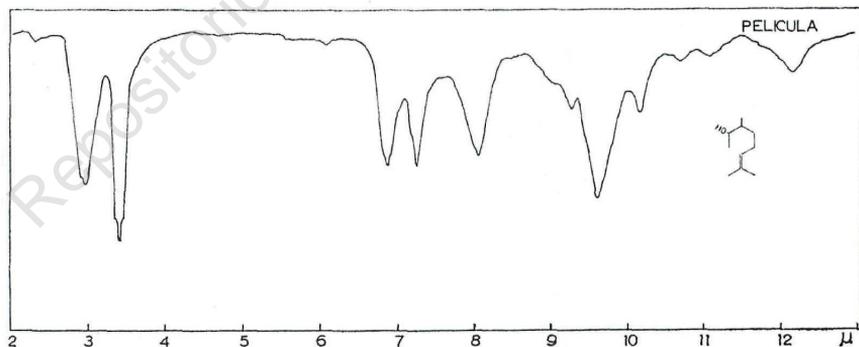


Fig. 3

Anál. Calc. para $C_{10}H_{20}O$: C, 76.86; H, 12.90; O, 10.24.
 Encontrado: C, 76.45; H, 12.33; O, 11.22.

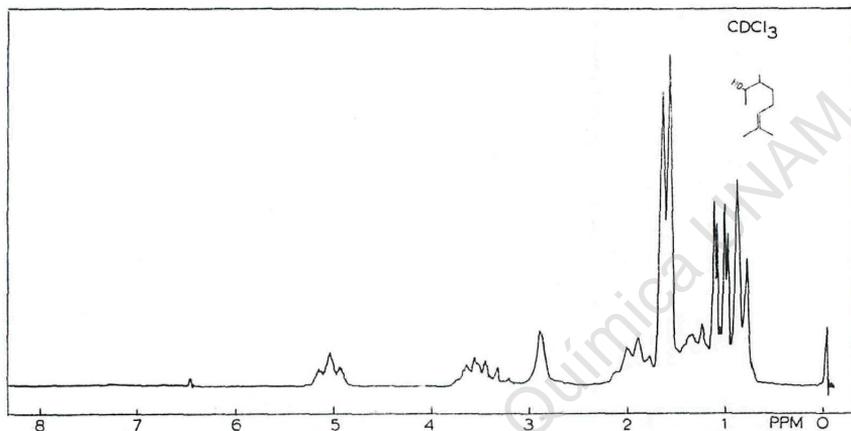


Fig. 4

Por oxidación con hipoyodito de sodio, la cetona I produce el ácido V (2), cuyo éster metílico fue reducido al alcohol VI; p. e. 36° a 0.15 mm; n_D^{25} 1.4491; d_{25} 0.6011; I. R. (Fig. 5); rmn, (Fig. 6).

Anál. Calc. para $C_9H_{18}O$: C, 75.99; H, 12.76; O, 11.25.
 Encontrado: C, 75.68; H, 12.41; O, 11.73.

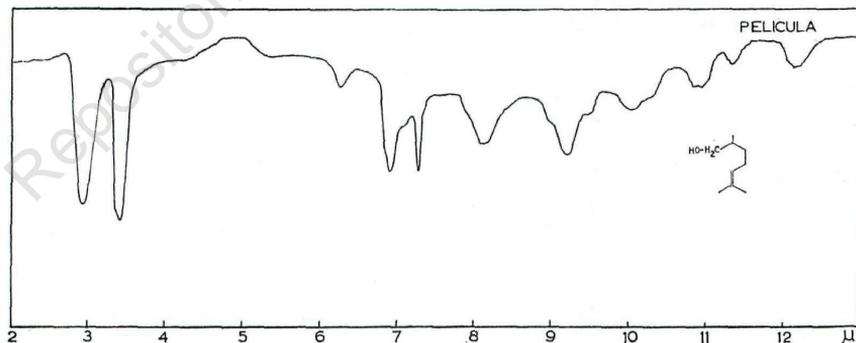


Fig. 5

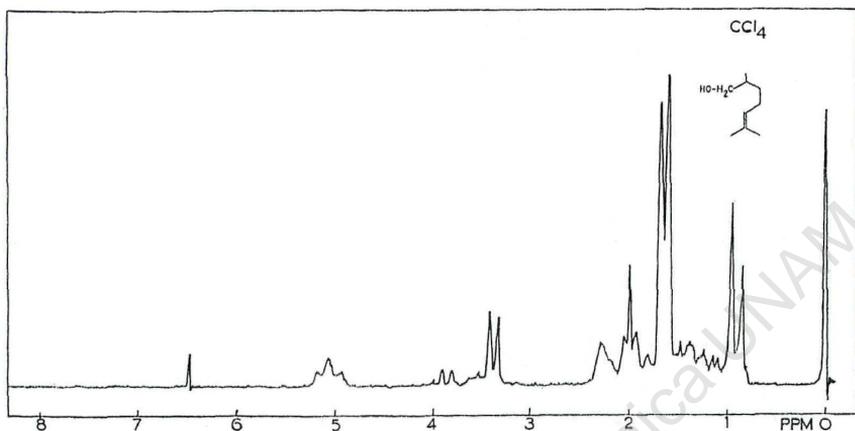
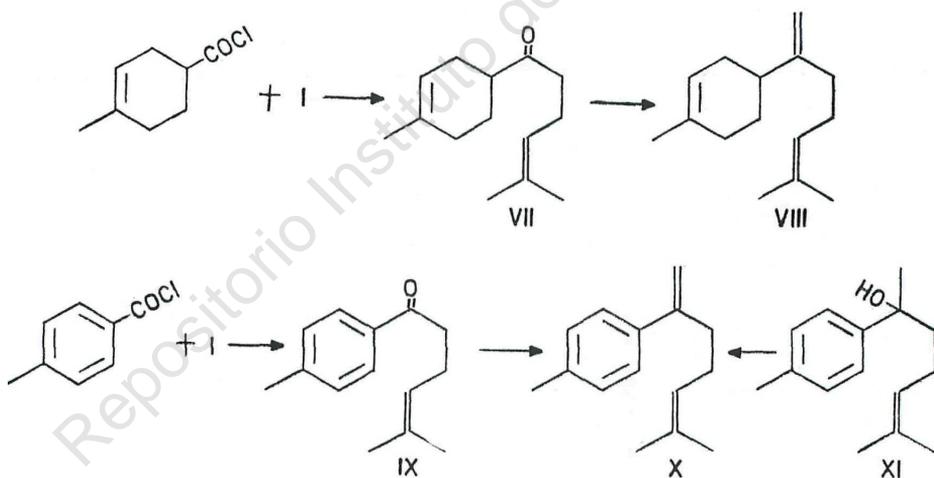


Fig. 6

Síntesis de β -bisaboleno y 6,14-dehidrocurcumeno.



Se condensó al cloruro del ácido 4-metil-1-carboxi-ciclohex-3-eno el mismo derivado bromado descrito anteriormente II, se obtuvo la cetona VII (caracterizada como su alcohol), la cual fue tratada con bromuro de trifenil metilen fosfonio (3) para producir β -bisaboleno VIII.

P. e. 85° a 0.5 mm; d_{22} 0.850; n_D^{22} 1.4923; I. R. (Fig. 7); rmn (Fig. 8); tricloruro p. f. $79-80^{\circ}$.

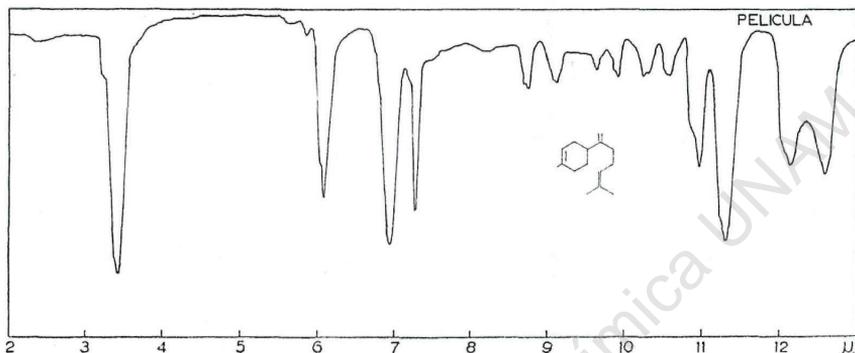


Fig. 7

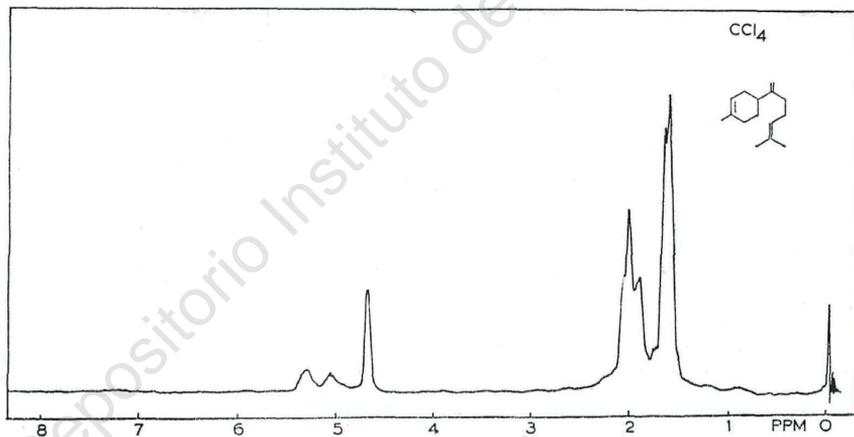


Fig. 8

De una manera similar, usando el cloruro del ácido p-tolúico y el mismo compuesto bromado II, se obtuvo la cetona IX que por medio de bromuro de trifenil metilén fosfonio, fue convertida al 6,14-dehidrocurcumeno X. P. e. $98-100^{\circ}$ a 0.75 mm; n_D^{22} 1.5280; d_{22} 0.9550; I. R. (Fig. 9); rmn (Fig. 10).

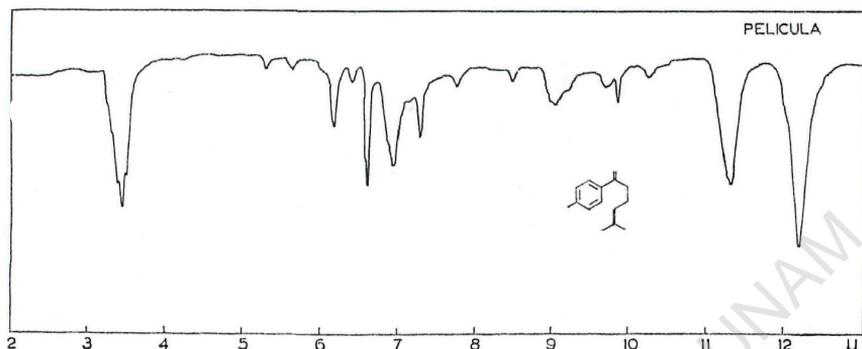


Fig. 9

Anál. Calc. para $C_{15}H_{20}$: C, 89.94; H, 10.06;

Encontrado: C, 90.02; H, 9.94.

Sorpresivamente se obtuvo el mismo compuesto cuando el 2-p-tolil-6-metilhept-5-en-2-ol XI (4) se deshidrató con ácido oxálico.

Tiempos de retención relativos al α -pineno en columna A, 3 m x 3 mm, empacada con FFAP* al 20% en Chromosorb W silanizado,

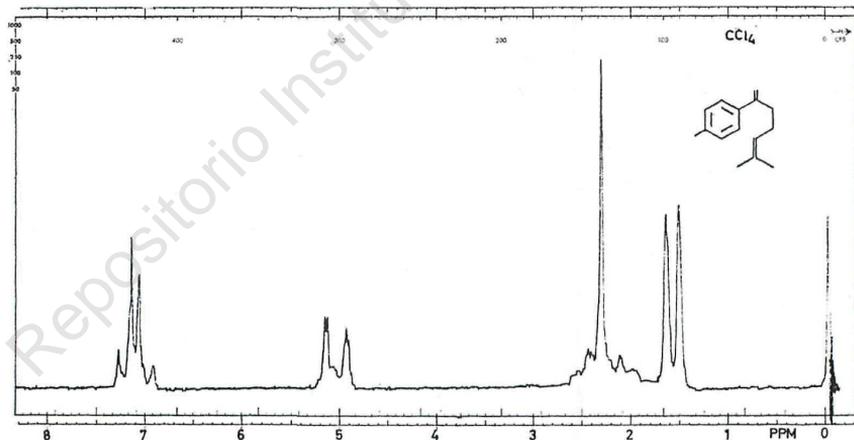


Fig. 10

* Nombre comercial de la Wilkens Instruments and Co. del poliéster obtenido al hacer reaccionar carbowax con ácido tereftálico sustituido.

a 150° y B, 3 m x 3 mm, empacada con silicón 200 DC al 20% en Chromosorb W silanizado, a 150°.

	FFAP	Silicón 200 DC
IV	3.03	2.96
I	4.00	3.20
II	5.43	3.56
VI	8.33	8.00
VIII	6.00	5.81

SUMMARY

Two terpenes (2-keto-3,7-dimethyloct-6-ene and 2-hydroxy-3,7-dimethyloct-6-ene) and two sesquiterpenes (β -bisabolene and 6,4-dehydrocurcumene), whose natural occurrence has not as yet been established, have been synthesized and completely characterized by chromatographic methods. The physical properties herein described should prove to be of value in identifying these compounds as components of essential oils.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Julia, S. Julia y R. Guégan, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **248**, 820 (1959).
2. F. Medina y A. Manjarrez, *Tetrahedron*, **20**, 1807 (1964).
3. V. Schöllkopf, *Ang. Chem.*, **260** (1959).
4. A. J. Birch y S. M. Mukherji, *J. Chem. Soc.*, 2531 (1949).