

185. Contribution à l'étude des combinaisons carbocycliques.

(36ième communication¹⁾).

Etudes sur la décomposition de sels d'acides polyméthylène- α , ω -dicarboniques

par M. Stoll et A. Rouvé.

(11 IX 44)

La décomposition des sels des acides polyméthylène- α , ω -dicarboniques a permis à *L. Ruzicka* de réaliser la première synthèse des substances carbocycliques à grands cycles. Partant des sels de calcium, de baryum et de plomb, qui donnaient des rendements en produits cycliques extrêmement faibles, il étendit ses recherches aux sels de la plupart des métaux du système périodique pouvant se combiner avec les acides polyméthylène-dicarboniques et constata que, pour une certaine catégorie de métaux, le rendement en produit cyclique était beaucoup plus grand.

A la lumière de nos connaissances actuelles sur la façon dont peuvent se cycliser les longues chaînes, le résultat de la cyclisation par décomposition de sels apparaît fort peu compréhensible²). Il semblerait, en effet, qu'avec la concentration qui existe dans les sels fondus, aucune réaction monomoléculaire ne devrait pouvoir prendre place. Et pourtant, on a atteint des rendements allant jusqu'à 5,5 %.

Nos travaux pour la mise en exploitation industrielle du procédé nous ont fourni l'occasion de faire une étude approfondie du problème et d'éclaircir quelque peu le mécanisme assez complexe de la réaction.

Cette étude a porté en particulier: 1^o sur la préparation du sel, 2^o sur sa décomposition thermique et 3^o sur l'influence du cation (Me) dans le sel.

1. *Préparation du sel.* Selon la première hypothèse³), la formation de cétones cycliques était due à la présence de faibles quantités de sels dits de forme cyclique. Dans le but d'augmenter la quantité de ces sels, nous avons entrepris une série d'expériences dans lesquelles nous faisons varier de différentes façons la double décomposition en déterminant chaque fois le rendement en cétone cyclique.

¹) 35ième communication *Helv.* **27**, 801 (1944).

²) *H. Ziegler*, *A.* **504**, 113 (1933).

³) *L. Ruzicka* et collaborateurs, *Helv.* **11**, 496 (1928).

Les résultats de ces essais sont résumés au tableau I de la partie expérimentale.

Comme la réversibilité de la double décomposition et les effets de l'hydrolyse le faisaient prévoir, aucune des méthodes employées n'a donné une augmentation sensible du rendement. Tout au plus a-t-il été possible de diminuer celui-ci en accélérant la précipitation du sel insoluble.

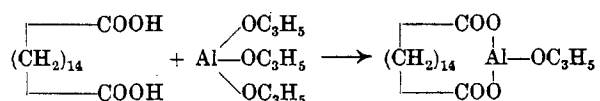
A la suite de cette constatation, on pouvait être tenté d'admettre, soit que la structure chimique du sel n'a aucune influence sur le rendement final en cétone cyclique, le mauvais effet de la précipitation accélérée pouvant s'expliquer par une double décomposition incomplète, soit que la réversibilité des réactions en milieu aqueux ou alcoolique conduit toujours à une même structure du sel, structure dont la forme même partiellement cyclique est pour ainsi dire exclue.

Toutefois, la non-existence d'un sel à structure cyclique n'a pas encore été rigoureusement prouvée. Toutes sortes de transpositions sont possibles tandis que l'on chauffe le sel pour obtenir sa décomposition. Il est connu¹⁾, en effet, qu'un mélange de sels comme l'acétate et le propionate de calcium donne les trois cétones aussi bien que si l'on avait préparé le sel avec un mélange des deux acides. C'est donc pendant la décomposition qu'a lieu l'échange des liaisons polaires (voir plus loin: décomposition) et la retransformation d'un sel cyclique en un sel non cyclique pendant la décomposition s'avère tout aussi probable qu'une impossibilité de formation de ce sel cyclique.

Il importait donc d'étudier la décomposition d'un sel dont on pouvait admettre avec quelque raison qu'il était en partie cyclique. S'il donnait un rendement meilleur, on pourrait, avec une forte probabilité, l'attribuer à sa constitution. Si, au contraire, il montrait les mêmes rendements que d'ordinaire, on serait amené à conclure que la constitution cyclique n'avait pas été réalisée ou, ce qui revient au même, qu'après s'être formée, elle avait été détruite pendant la décomposition et que, pratiquement, la structure chimique du sel est sans importance sur la marche de la réaction. Tel semble, en fait, être le cas, à en juger par l'essai suivant.

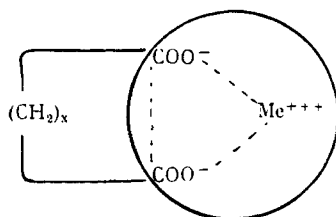
Pour éviter les effets de l'hydrolyse et de l'alcoolyse, ainsi que l'éventualité de réactions réversibles pendant la précipitation, nous avons préparé le sel en solution benzénique fortement diluée. Comme base, nous avons choisi l'aluminium sous forme d'isopropylate d'aluminium.

¹⁾ Williamson, A. 81, 86 (1852); Grimm, A. 157, 250 (1871).



De cette façon, il nous semblait avoir réuni les conditions les plus favorables à la formation d'un sel cyclique, si celle-ci était réellement possible. Bien que le sel obtenu par réaction de l'isopropylate avec le premier carboxyle puisse être en partie insoluble, ou que la troisième valence de l'aluminium augmente la formation de sels polymères, la proportion de sel cyclique devrait être sensiblement plus grande que dans la précipitation ordinaire en solution concentrée. Or, l'expérience n'a pas montré d'augmentation sensible du rendement en produit cyclique, de sorte que, sans pouvoir rejeter l'hypothèse en toute rigueur, on peut considérer comme à peu près prouvé que *ce n'est pas la proportion de sel cyclique précipité qui détermine le rendement de la cyclisation.*

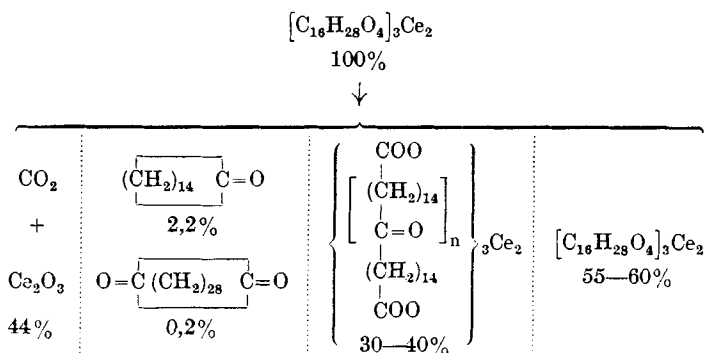
2. *Décomposition thermique.* Ayant constaté que la manière de préparer le sel avait très peu ou n'avait pas d'influence sur le rendement de la cyclisation, nous avons supposé que la formation de sel cyclique avait lieu pendant la décomposition thermique. Comme la formation d'un cycle présuppose le rapprochement des deux bouts de la chaîne et que la transformation de deux groupes carboxyliques en cétone ne peut avoir lieu qu'en présence d'un ion métallique, il est indispensable qu'à un moment donné les trois groupes fonctionnels soient réunis dans un triangle réactionnel. C'est à ce moment que l'on peut parler du sel cyclique,



qui serait un produit intermédiaire de la décomposition et prendrait naissance juste avant la formation du groupe cétonique.

En essayant de suivre la décomposition et de déterminer quantitativement les produits de réaction après que 50 % du sel initial eût été transformé, nous avons constaté qu'avant toute distillation du produit, il se dégage du CO_2 ; en même temps, le produit *se ramollit* un peu. Immédiatement après commence la distillation d'une huile qui est de la cétone cyclique presque pure (250°). En maintenant

la température de réaction à 326°, la réaction se ralentit toujours plus. Le bilan de la réaction est finalement le suivant:



De cette expérience, on peut déduire que *le rendement en produit cyclique est le même au début qu'à la fin*¹⁾, soit environ 4,5 % du sel transformé. Le produit cyclique se forme en même temps que les acides polycétone-dicarboniques et *avant toute dégradation*. Il en résulte que la formation de cétone cyclique n'est certainement pas due à une dépolymérisation de ces acides²⁾, puisque le rendement ne dépend pas de la proportion des céto-acides présents, qui est forcément plus grande à la fin qu'au début.

Ainsi, pendant la première phase de l'opération, la réaction est une simple production de cétones par réunion de deux groupes carboxyles, avec départ d'une molécule CO₂. Malgré l'absence de toute dilution, sur 50 groupes carboxyles cétonisés, deux appartenaient à la même molécule. Ceci conduit à admettre que le mécanisme qui provoque la cétonisation favorise en même temps considérablement la position cyclique.

En continuant l'opération et en augmentant la température, on atteint la seconde phase. Celle-ci consiste essentiellement en une dégradation des différents acides polycétone-dicarboniques en cétones aliphatiques, en hydrocarbures, etc....³⁾. Il ne s'agit là que de réactions secondaires qui ne changent plus rien au rendement.

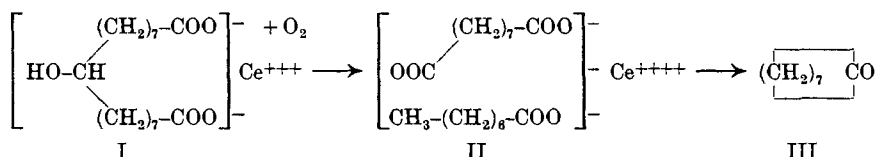
3. *Le rôle du cation du sel.* On pourrait croire que le rôle du métal consiste à favoriser la cétonisation en général. Mais il est prouvé que des métaux qui provoquent une cyclisation faible ou nulle quand les deux groupes carboxyles sont séparés par 14 chaînons, donnent au contraire un excellent rendement en produit cyclique

¹⁾ Le rendement moyen étant généralement aussi 4,5%.

²⁾ Comme le pense Carothers; voir plus loin.

³⁾ L. Ruzicka, M. Stoll et H. Schinz, *Helv.* 11, 670 (1928).

lorsque les deux groupes ne sont séparés que par 4 chaînons¹⁾. D'autre part, les métaux qui réussissent la cyclisation particulièrement bien pour les grandes molécules sont parfois moins aptes pour la cyclisation de l'acide adipique. Le métal ne doit donc pas seulement permettre la cétonisation en général, il doit encore posséder des propriétés spécifiques en rapport avec la structure chimique de l'acide à cycliser. Pour les cycles de plus de 7 chaînons, le métal ne déclencherait donc pas seulement la réaction chimique (cétonisation), *il provoquerait en outre la position cyclique d'une partie des molécules*. Et c'est cette propriété qui est à la fois intéressante et difficile à expliquer. Nous avons vu qu'il est fort probable que le métal développe cette propriété non pas pendant la préparation du sel, mais plutôt pendant sa décomposition, lorsque les molécules sont fortement activées. Ceci ressort d'une façon péremptoire de la cyclisation des acides non saturés et tout spécialement des acides hydroxydicarboxyliques.



Si l'on décompose le sel cérique de l'oxyacide I, on n'obtient point — ou que des traces — de l'hydroxycétone cyclique, la 1,8-cyclohexadécanolone. Par contre, on obtient 5,5 à 6 % d'azélaone (III). Si l'on tient compte de ce que la moitié seulement de la molécule contribue à cette formation, le rendement réel devient de 11 à 12 %. A partir de l'acide azélaïque, on peut faire l'azélaone avec un rendement d'environ 20 %.

L'absence presque totale du cycle hexadécyclique prouve que le sel a subi une transformation profonde *avant* la cétonisation. Nous sommes en présence d'un sel de l'acide azélaïque dont l'un seulement des deux groupes acides est neutralisé par le cérium dès le début de la réaction. Comme le second carboxyle se forme pendant la réaction, il est tout à fait exclu qu'il soit primitivement fixé au même atome de cérium. *La transposition en position cyclique ne peut donc avoir eu lieu qu'après le ramollissement et l'oxydation du sel cérique*, ce qui exclut toute idée d'un sel cyclique préformé en solution diluée.

Il s'agit maintenant d'expliquer comment le cation réalise la position cyclique en phase ultra-concentrée.

¹⁾ L. Ruzicka et collaborateurs, *Helv.* **9**, 505 (1926); voir aussi A. I. Vogel, *Soc.* **1929**, 721.

L'énergie nécessaire à la décomposition provoque en même temps un fort mouvement intramoléculaire. Les deux bouts de la chaîne étant tenus par les valences polaires du cérium, ce mouvement intramoléculaire tend à recroqueviller la chaîne. Il en résulte forcément, soit un rapprochement des ions métalliques aux deux bouts de la chaîne, soit une rupture de la liaison polaire entre l'ion organique et l'ion métallique et la formation d'une nouvelle liaison avec un ion plus rapproché, soit les deux phénomènes à la fois.

Le métal a donc deux fonctions distinctes à remplir. D'une part, il doit maintenir les bouts de la chaîne afin que le mouvement moléculaire active davantage le milieu de la chaîne que ses deux extrémités. Cette condition exige une liaison plutôt homéopolaire, qui maintienne fortement les groupes carbocycliques et empêche la transposition moléculaire de s'opérer avant que les molécules soient le plus fortement activées et atteignent le plus grand nombre de positions cycliques. D'autre part, il doit faciliter la transposition moléculaires des deux bouts de la chaîne, d'abord en sels cycliques, puis en cétone, acide carbonique et oxyde du métal. Cette réaction est généralement facilitée par des métaux ayant des liaisons fortement polaires.

Les métaux qui donnent les meilleurs rendements en cyclopentadécaneone seraient donc ceux qui se trouvent parmi les éléments à liaisons polaires, mais à la limite des éléments à liaisons homéopolaires¹⁾.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons classé, dans la Fig. 1, les métaux selon *Bohr-Thomsen*, en marquant chacun d'un trait vertical épais dont la longueur correspond au rendement en cyclopentadécaneone-semicarbazone observé. Les surfaces hachurées indiquent les variations du rendement pour des séries d'éléments qui ne se différencient que par un changement dans l'une de leurs couches électroniques intérieures. La ligne trait-point relie les meilleurs métaux de chaque période et constituerait donc la limite entre les éléments à liaison polaire et les éléments à liaison non-polaire (voir p. 1576).

Quand on compare cette ligne de démarcation à celle que l'on peut déduire de la conductibilité des chlorures (trait plein)²⁾, on est frappé de leur similitude.

Il semble donc bien que le métal ait à jouer le double rôle que nous lui avons attribué plus haut et que la cyclisation par décompo-

¹⁾ Les chaînes à 6 et 7 atomes de carbone se placent si facilement en position cyclique, sans apport extérieur, que le métal n'a plus, dans ce cas, qu'une seule fonction à remplir, celle de cétoniser. Les métaux à liaisons fortement polaires donnent alors de meilleurs rendements. *Vogel*, l. c.

²⁾ *Müller*, *Der Aufbau der chemischen Verbindungen*, Stuttgart 1928, p. 59.

sition ressemble beaucoup plus au procédé de dépolymérisation de *Carothers*¹⁾ qu'à une décomposition de sel cyclique préformé. Dans les deux cas le rendement en produit cyclique dépend d'un équilibre entre les polymères et les monomères. Mais, tandis que cet équilibre existe à tout moment dans les dépolymérisations étudiées par *Carothers*²⁾, il ne subsiste, dans la décomposition des sels, que jusqu'au moment où la cétonisation se produit. Dans le premier cas, il suffit

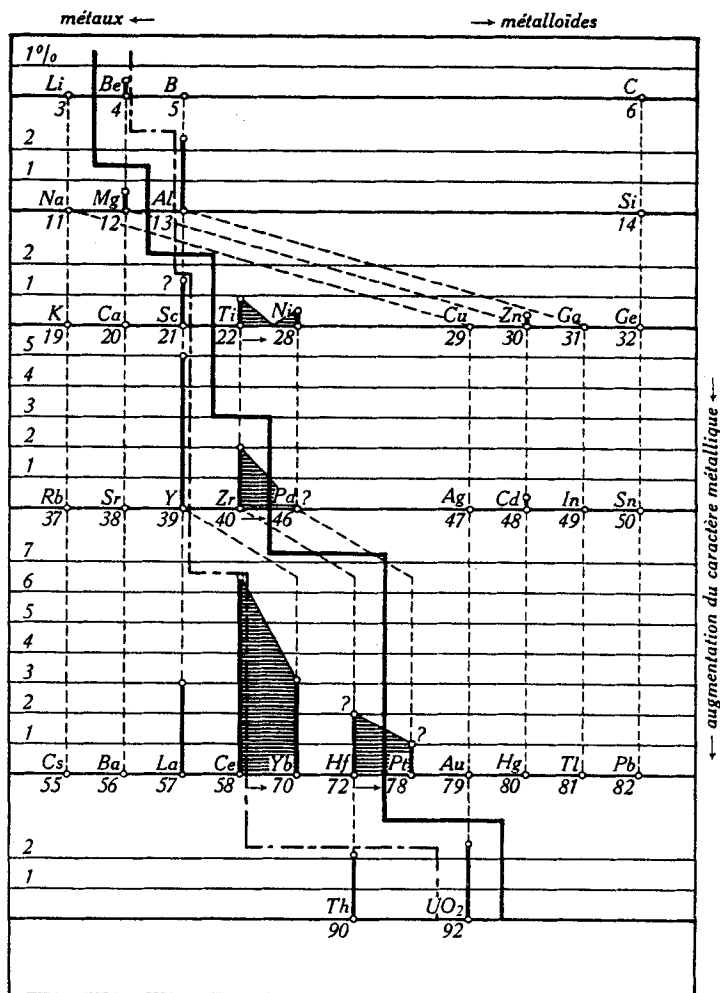


Fig. 1.

¹⁾ Am. Soc. 55, 5023 (1933).

²⁾ L'existence d'un tel équilibre expliquerait pourquoi un sel cyclique ne doit pas forcément donner un meilleur rendement.

d'enlever continuellement le monomère, plus volatile, pour transformer tout le polymère en monomère. Dans le second cas, par contre, l'équilibre serait fixé définitivement au moment de la cétonisation, de sorte que le rapport entre polymères et monomères dans les produits de réaction y correspondrait exactement.

Il est intéressant de noter que la réaction de dépolymérisation des estolides de *Spanagel* et *Carothers*¹⁾ n'atteint une vitesse suffisante qu'au-dessus de 250°. Comme l'échange des fonctions esters a lieu à des températures beaucoup plus basses, on peut en déduire que cet apport d'énergie est nécessaire à la formation de la position cyclique. Autrement dit, c'est au-dessus de 250° seulement que les longues chaînes sont suffisamment en mouvement pour que la proportion des molécules en position cyclique soit assez grande pour permettre l'élimination substantielle du monomère.

Cette conclusion constituerait une confirmation des idées développées plus haut sur la décomposition des sels, en ce sens qu'elle montrerait qu'au-dessus de 250°, le monomère peut se former en quantité appréciable même en milieu extra concentré, *si les deux bouts de la chaîne sont fixés par des liaisons échangeables*.

La formation des cétones cycliques ne semble donc pas reposer sur une dépolymérisation de polycétones, comme le pense *Carothers*²⁾, mais plutôt sur une « dépolymérisation » des sels des diacides au moment de leur transformation en cétones. La formation du cycloheptadécانونe à partir de polycétoacides, observée par cet auteur, peut très bien s'expliquer par la présence d'un sel du β -céto-acide cyclique parmi les sels des polycétoacides.

Partie expérimentale.

Préparation des sels thapsiques.

La préparation courante de ces sels a déjà été décrite³⁾. Elle correspond à la méthode 4 du Tableau I. Pour les méthodes de préparation spéciales, également consignées dans ce tableau, nous avons utilisé un mélange de nitrates de terres rares. Le poids moléculaire moyen du métal était de 108 ($Y=89$, $Pr-Yb=141-171$); le mélange contenait donc beaucoup d'yttrium. Par calcination, on a trouvé une teneur en oxyde de 34,2%. Le $Y(NO_3)_3 + 6 H_2O$ contient 29,5% de Y_2O_3 .

La décomposition des sels thapsiques a été faite dans les conditions déjà décrites (l. c.). La détermination du rendement est naturellement entachée d'une erreur assez considérable. Mais, dans les limites indiquées, les rendements peuvent être reproduits à volonté, à condition que l'on utilise toujours le même appareil pour la décomposition. Ces rendements ne sont pas des rendements maxima, mais des rendements relatifs, car la séparation du produit cyclique n'a pas été poussée jusqu'au bout. L'erreur est toutefois toujours la même, soit 0,3 à 0,5%. La purification de la semicarbazone a été arrêtée dès que le point de fusion dépassait 183°⁴⁾. Le rendement en cétone libre a été calculé à l'aide de cette semicarbazone.

¹⁾ Am. Soc. **58**, 654 (1936).

²⁾ Am. Soc. **55**, 5045 (1933). ³⁾ Helv. **9**, 252 (1926).

⁴⁾ Point de fusion du produit tout à fait pur 187—188°, non corr., Helv. **9**, 249 (1926).

Tableau I.

Préparation du sel thapsique et rendement en cyclopentadécane.

Solution du sel d'Y.			Thapsiate de sodium		Semicarb. p. de f. > 183°	Description de l'opération
No. Anion	Conc.	Temp.	Conc.	Temp.	Rendement	
1. NO ₃	3%	15°	0,2%	15°	3,4–3,8%	L'introduction de l'yttrium se fait à travers l'agitateur en 48 h. La précipitation se fait très lentement.
2. NO ₃	19,5%	65°	12,5%	95°	2,4–3,0%	La solution d'yttrium est rapidement versée dans la solution de thapsiate et traitée pendant 4 h à la vapeur d'eau.
3. NO ₃	20%	60°	12%	60°	1–2%	Les 2 solutions sont versées simultanément dans un mélangeur avec agitation mécanique très rapide. La réaction est exothermique. Le produit forme une poudre fine et lourde qui se dépose; il a donc une composition plus dense.
4. NO ₃	6%	60°	3%	60°	3,5–4,0%	On verse la solution du thapsiate d'un seul jet dans la solution du nitrate d'Y. On agite ¼ h. et on filtre.
5. NO ₃	3%	70°	2,2%	100°	3,4–4,0%	La solution du thapsiate est pulvérisée par un jet de vapeur et introduite dans la solution du nitrate d'Y.
6. CH ₃ COO	—	—	—	—	3,5–4,0%	On prépare une solution de l'acide thapsique et du nitrate d'yttrium dans de l'alcool absolu. On ajoute une solution, également dans de l'alcool, d'acétate de sodium cristallisé; 70% de l'acide thapsique sont précipités sous forme de thapsiate d'yttrium.

Préparation d'un sel dit «cyclique» en solution benzénique.

3,6 gr. d'acide thapsique de p. de f. 122–124° ont été dissous dans 95 cm³ d'un mélange benzène-dioxane 3:1 anhydre. La solution, maintenue à 57°, a été placée dans l'une des branches d'un dispositif qui permet l'introduction équimoléculaire très lente de deux solutions¹⁾. Dans l'autre branche du dispositif, on a mis une solution de 2,5 gr.

¹⁾ Voir Ziegler, A. 504, 119 (1933).

d'isopropylate d'aluminium dissous dans 95 cm³ de benzène absolu. Ces solutions ont été introduites en 30 h dans 10 litres de benzène absolu en ébullition.

Il faut avoir soin de plonger les tubes de sortie du dispositif d'introduction dans le benzène qui se trouve dans les siphons des deux reflux. Avant de commencer, les vapeurs de benzène doivent être séchées soigneusement avec de l'anhydron. Sans ces précautions, on risque le bouchage des tubes d'introduction.

Peu à peu il se forme un précipité très fin. On répète l'opération 8 fois et on obtient, après filtration du benzène froid, environ 25 gr. d'une poudre très légère, blanche et non hygroscopique.

La décomposition a été faite dans une atmosphère d'azote sous un vide de 0,2 mm. La réaction a commencé à 250°. A 280° le produit distillait jaune clair. Après le traitement habituel, on a finalement obtenu 1,2 gr. de semicarbazone, ayant un p. de f. de 168 à 175°, ce qui correspond à un rendement en semicarbazone brute de 5,7% de la théorie. Par la méthode courante, on obtient 5,3 à 5,5%.

Décomposition partielle du thapsiate de cérium.

16 gr. de thapsiate de cérium, préparés selon la méthode courante à partir du nitrate de cérium(III) et du thapsiate de sodium pur (p. de f. de l'acide 123—124°), ont été placés dans un petit ballon Iéna à fond aplati. Ce dernier était relié à deux petites boules remplies de laine de verre portant un tube en U également rempli de laine de verre. Les gaz non condensés par ce dispositif étaient refroidis à - 80°. Pour mesurer le gaz carbonique et l'eau développés pendant la réaction, nous les avons fait passer à travers un tube de chlorure de calcium, deux tubes de chaux sodée et un second tube de chlorure de calcium, le tout pesé avant l'expérience. Après qu'on eût fait le vide dans l'appareil, jusqu'à 13 mm de pression, le ballon fut plongé dans un bain de plomb à 183°. A 204° (mesurés dans le sel), la coloration noire du sel commença. A 250°, la masse noirâtre se boursoufla en dégageant du CO₂, que l'on remarqua à l'échauffement du premier tube de chaux sodée. L'opération fut ainsi continuée jusqu'à 328°, sans qu'on ait remarqué de distillation. Après 5 h, il ne se dégageait plus de CO₂ à cette température et l'essai fut interrompu.

Dans le col du ballon avait distillé 0,2 gr. de cyclopentadécane cristallisée et incolore. Les ballons et le tube en U n'avaient pas augmenté de poids. A - 80° 0,5 gr. d'eau s'était condensée. Le premier tube de chlorure de calcium n'avait pas changé de poids; par contre, le premier tube de chaux sodée avait augmenté de 0,799 gr., le second avait diminué de 0,020 gr. et le deuxième tube de chlorure de calcium avait augmenté de 0,071 grammes. La perte de poids du deuxième tube de chaux sodée provient d'une perte d'eau inévitable, car ces tubes doivent rester légèrement humides pour pouvoir absorber le CO₂.

15,5 gr. de sel thapsique (P.M. 1132) devaient donner 1,81 gr. de CO₂ (3 fois 44 gr.), 4,49 gr. de Ce₂O₃ (328) et 9,2 gr. de cétone cyclique (3 × 224).

$0,799 \times 100 / 1,81 = 44 \pm 2\%$ du CO₂ que la réaction peut produire, se sont développés. Cela correspond donc au taux de la décomposition. Le rendement en cyclopentadécane a ainsi été de $0,2 \times 100 / 9,2 \times 0,44 = 4,9\%$ du rendement théorique.

La cyclopentadécane avait été identifiée par sa semicarbazone qui fondait brute à 176—178°.

Le produit resté dans le ballon a été extrait à l'éther dans un extracteur Soxhlet. On a obtenu 0,3 gr. de produit solide qui sentait légèrement le musc. Par cristallisation dans l'alcool, on a obtenu 0,0216 gr. de cyclotriacontane-1,16-dione, dont le p. de f. à 76 à 78° ne subissait pas d'abaissement si on mélangeait la substance avec le produit de comparaison.

Les eaux-mères permirent d'isoler encore 0,036 gr. d'une semicarbazone fondant à 162—167°.

Les résidus formaient une masse solide, vitreuse et cassante, mais d'aspect spongieux. On sépara 2 gr. de parties supérieures restées jaune clair des 10,9 gr. de parties noirâtres du fond du ballon. Après broyage, les deux parties furent saponifiées, l'une avec 20 cm³ de KOH méthyl-alcoolique 0,5 n et l'autre avec 100 cm³ de KOH méthylalcoolique à 10%.

Des premières, on a pu facilement isoler 1,5 gr. d'acide thapsique de p. de f. 122 à 124° à côté de 0,7 gr. d'hydroxyde de cérium. Théoriquement, 2 gr. de thapsiate de cérium auraient dû donner 1,52 gr. d'acide thapsique et 0,60 gr. d'hydroxyde de cérium.

Mais les parties noirâtres furent assez difficiles à saponifier. On obtint d'abord 3,2 gr. d'acide thapsique avec un p. de f. de 116—120°. Une seconde saponification donna 3,5 gr. d'une couche intermédiaire très peu soluble, qui, avec de la potasse alcoolique, forma des solutions troubles. Ces solutions furent acidulées, le précipité filtré et séché. On recueillit ainsi 0,5 gr. d'un acide qui fondait entre 108—113°. Les résidus insolubles, soit 2,8 gr., ne se sont pas laissés scinder par l'acide chlorhydrique. Ils devaient pourtant être constitués par de la substance organique, car ils ne révélaient qu'une trace de produit non combustible. Il s'agit fort probablement de polycétoacides d'un poids moléculaire très élevé. Les 0,5 gr. d'acide furent traités à l'alcool et séparés en 0,2 gr. d'acide soluble fondant à 110—115° et 0,2 gr. insoluble fondant à 115—118°. Le premier acide cristallise dans du benzène et fond alors entre 110—117°. Son indice d'acidité est de 208 (dans l'alcool). Précipité de son sel de potassium à chaud par l'acide chlorhydrique, son point de fusion s'abaisse à 83—87°.

L'acide insoluble dans l'alcool a été séparé en 0,1 gr. de partie soluble et 0,1 gr. de partie insoluble dans le benzène. La première fondait à 115—116°. En la mélangeant à un peu d'acide thapsique, le point de fusion s'abaissait à 111—112°. La seconde fondait à 120°; en la mélangeant avec l'acide thapsique, le point de fusion subissait un abaissement à 113—118°. L'indice d'acidité de la première était de 108 ± 10 (acide thapsique = 392). Récupéré de son sel de potassium, cet acide fut de nouveau séparé en un acide soluble dans le benzène et un acide difficilement soluble dans ce même dissolvant.

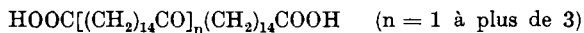
Acide soluble dans le benzène. P. de f. 95—98°.

(n = 2) C ₄₆ H ₃₆ O ₆	Calculé C 75,8 H 11,8%
	Trouvé „ 75,7 „ 11,8%

Acide difficilement soluble dans le benzène. P. de f. 115—118°; donne exactement la même analyse.

Par extraction de tous les filtrats, résidus, etc., on a pu obtenir encore 0,6 gr. d'acide thapsique d'un p. de f. de 106—112°, donc déjà passablement impur. On a récupéré en tout 5,3 gr. de l'acide initial; 15,5 gr. de thapsiate contenaient 11,7 gr. d'acide. En déduisant de ce chiffre la quantité de résidus restés collés contre les parois du ballon, on aurait encore dû avoir 9,8 gr. d'acide thapsique.

9,8 gr. — 5,3 gr. = 4,5 gr. soit 45% de l'acide thapsique ont été transformés, ce qui correspond assez bien à la quantité d'acide carbonique développé. Les acides peu solubles ou insolubles sont donc des polycétoacides de différents poids moléculaires.



D'après les indices d'acidité, on trouve, en effet, que pour l'acide soluble dans l'alcool, n est égal à 1 (I.A. = 220). Pour l'acide difficilement soluble dans l'alcool et le benzène, il s'agit d'un mélange de polycétoacides, pour lequel n a une valeur moyenne égale à 3. Pour les produits tout à fait insolubles n est probablement supérieur à 3.

Cétonisation de l'acide 8-hydroxy-pentadécane-1,15-dicarbonique.

L'ester diméthylque de cet acide provenait de la préparation décrite précédemment¹⁾. 45 gr. de cet ester ont été saponifiés et l'acide transformé en sel cérique selon la méthode habituelle. Après séchage dans le vide entre 60—80°, on a obtenu 53,5 gr. de sel de cérium. Après une décomposition normale²⁾, on recueillit 15,9 gr. de produits neutres qui furent fractionnés par distillation comme suit:

14 mm. } 1) 70—90°, 2,6 gr.; 2) 90—140°, 1,8 gr.; 3) 140—160°, 3,5 gr.;
 - 0,2 mm. } 0,2 mm: 4) 160—220°, 3,2 gr. 5) 220—245°, 1,7 gr.

Toutes les fractions ont été traitées par une solution d'acétate de semicarbazide alcoolique. Les fractions 1 et 2 donnent 3,15 gr. de semicarbazone de p. de f. 158—163°. Recristallisé, le produit fond à 169—170°; mélangé avec de la semicarbazone de l'azélaone, le p. de f. ne subit pas de changement.

$C_9H_{17}ON_3$	Calculé C 59,0	H 9,3%
Trouvé „	59,2	„ 9,3%

Les fractions 3) et 4) donnèrent également 1,5 gr. de semicarbazone. Cette dernière était toutefois très peu soluble dans l'alcool et contenait 0,3 gr. de diazodicarbonimide. La partie soluble fut recristallisée dans l'alcool. P. de f. 217—219°, 0,05 gr.

$C_{17}H_{33}O_2N_3$	Calculé C 65,6	H 10,6%
Trouvé „	64,5	„ 9,2%

La majeure partie (0,6 gr.) de la semicarbazone était huileuse; 0,3 gr. fondaient à 140—145° et 0,1 gr. à 190—193°. Il se peut que ce produit ait déjà contenu un peu de di-semicarbazone de la cyclohexadécadione.

45 gr. d'ester méthylque de l'acide 8-hydroxy-pentadécane-1,15-dicarbonique (342) donnent 53,5 gr. de sel cérique (1222). Celui-ci peut fournir au maximum 16,55 gr. d'azélaone (126). Nous avons trouvé 3,15 gr. de semicarbazone brute ou 2,7 à 2,9 gr. pure (183) soit: 1,86 à 2 gr. d'azélaone, ce qui correspond à 11—12% du rendement théorique.

Oxydation du sel cérique de l'acide 8-heptadécène-1,5-dicarbonique.

6,4385 gr. de ce sel humide ont été placés dans un tube qui pouvait être chauffé à la vapeur d'eau à 99°. A travers le tube, un lent courant d'oxygène sec (séché sur KOH, H_2SO_4 et $CaCl_2$), qui entraînait l'eau du sel, fut conduit dans un second tube, refroidi à - 80°. La température, mesurée au milieu du sel, passa dans l'espace de 3 h de 70 à 80°. Au bout de 5 h, elle atteignait 90°. On observa alors un brunissement du sel du côté de l'entrée de l'oxygène. En 2 à 3 minutes, tout le sel devint brun. En même temps, la température monta à 105°, puis rapidement à 137° dès que la zone de réaction toucha le réservoir de mercure du thermomètre. Après $\frac{1}{4}$ d'heure, la température était redescendue à 105°. Le produit séché et oxydé pesait alors 2,0679 gr. 4,4419 gr. d'eau avaient été condensés de sorte que la somme des produits de réaction était de 6,5098 gr. On a donc constaté une augmentation de 0,0713 gr., ce qui correspond à 3,6% ou 0,65 atome d'oxygène par molécule d'acide non saturé.

En partant d'un produit séché dans un courant d'azote absolu avant son oxydation dans le courant d'oxygène, on observe une augmentation d'environ 1,1 atome d'oxygène. Cette oxydation s'observe même dans le vide, mais naturellement à une vitesse réduite.

En travaillant dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote sans oxygène, on peut éviter toute oxydation et cycliser les acides non saturés avec le même rendement que les acides saturés, à condition toutefois que la place de la double liaison ne constitue pas un obstacle³⁾.

¹⁾ Helv. 15, 1464 (1932).

²⁾ Sans précautions spéciales.

³⁾ Helv. 15, 1460 (1932).

Tableau II.

Rendements en cyclopentadécanone obtenus avec les différents métaux.

Métal	Acide thapsique gr.	Semicarbazone brute		Semicarbazone recrist.		Rendement en % Semicarba- zone	
		gr.	P. de F.	gr.	P. de F.	brute	pure cyclique
Li	100	1,2	109—110°	—	—	1,7	—
		0,5	104—105°	—	—		
Be	20	0,22	131—145°	—	—	1,0	—
Mg	20	0,5	108—115°	0,05	185—186°	2,5	0,25
Al	20	1,1	158—173°	0,72	183—185°	5,2	2,1
Ca	40	1,15	(pâteux 130° ramollit à 115°)	—	—	2,8	—
Ti	20	0,2	175—180°	—	—	1,0	—
V	20	0,2	135—140°	0,05	183—184°	1,0	—
Cr	20	0,2	un peu pâteux	—	106—109°	1,0	—
Mn	20	0,5	105—115°	0,05	181—184°	2,5	0,25
FeII	20	0,4	un peu pâteux	0,01	105—140°	2,0	—
FeIII	20	0,3	un peu pâteux	0,05	176—181°	1,5	0,25
Ni	20	0,4	un peu pâteux	0,05	184—185°	2,0	0,25
Cu	20	0,05	pâteux	—	—	0,25	—
Zn	20	0,35	118—140°	0,05	165—170°	1,8	0,25
Sr	20	0,45	un peu pâteux	0,05	—	2,25	—
Y	50	4,60	165—170°	2,5	185—186°	9,2	5,0
				0,4	160—171°		
Zr	50	1,7	180—183°	0,95	185—186°	3,4	1,9
Cd	20	0,5	143—162°	—	—	2,5	—
Cs	19	0,4	110—113°	—	—	1,9	—
Ba	20	0,55	100—110°	—	—	2,75	—
La	20	1,1	un peu pâteux	0,65	171—176°	5,5	3,25
CeIII	40	4,0	(ramollit à 155° 160—170°)	2,7	182—183°	10,0	6,8
CeIV	37,4	2,25	(ramollit à 145° 153—163°)	1,2	182—185°	6,2	3,2
Di	40	3,2	(ramollit à 152° 160—170°)	1,25	186—187°	8,0	3,1
Er	20	1,9	(ramollit à 150° 160—165°)	0,9	185—186°	9,5	4,5
Yb	20	1,3	(ramollit à 160° 165—175°)	0,6	185—186°	6,5	3,0
Hg	20	0,1	très pâteux	0,05	—	0,5	—
Tl	20	0,4	env. 110°	0,1	115—160°	2,0	—
Pb	40	0,65	un peu pâteux	0,05	—	1,6	—
Th	40	1,8	(ramollit à 150° 165—172°)	0,8	180—184°	4,5	2,0
UO ₂	23,4	2,25	(ramollit à 130° 150—170°)	0,56	185—187°	9,6	2,4

Production de cyclopentadécanone à partir de différents sels thapsiques.
(En collaboration avec M. Pfeiffer †.)

Les sels ont été préparés selon la méthode habituelle, en ayant soin de travailler si possible toujours de la même manière. Malgré cela, on n'a pu obtenir des rendements constants. Nous attribuons ce fait, d'une part aux rendements en général très faibles et, d'autre part, à des différences non mesurables dans la façon de travailler. Le tableau I donne une idée de ces variations. Dans le tableau II, nous avons indiqué les valeurs supérieures des différents rendements pour chaque métal¹⁾. La plupart de ces rendements ont été obtenus plusieurs fois, mais nous n'avons pas vérifié si les variations dans la façon de préparer les sels avaient les mêmes effets pour tous les métaux utilisés que pour l'yttrium.

La détermination du produit cyclique a été faite par un premier traitement à la semicarbazide puis, après décomposition de la semicarbazone, par un traitement à l'hydrogénosulfite pour séparer les cétones aliphatiques, et finalement par un second traitement à la semicarbazide. Cette dernière a ensuite été cristallisée dans l'alcool jusqu'à ce que son point de fusion fût au-dessus de 183°, si possible même de 185°. Comme ce long traitement peut modifier un peu le rendement effectif, surtout quand ce dernier est faible par rapport au rendement en produits secondaires, nous avons également indiqué le premier rendement en semicarbazone brute. La pureté de cette dernière est donnée approximativement par son point de fusion.

Le choix des métaux a été déterminé par leur accessibilité et leur pouvoir de former des sels normaux. Cependant, après avoir constaté que leur efficacité était en relation avec la place qu'ils occupent dans le système périodique, on a pu prévoir avec une très grande probabilité lesquels seraient tout à fait inaptes à la réaction envisagée, et certains métaux assez facilement accessibles, comme le rubidium, le césium, le palladium, etc., n'ont pas fait l'objet d'un essai.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*
(Successeurs de *Chuit, Naef & Cie.*)

¹⁾ Dans ce tableau, les valeurs se rapportent à la semicarbazone. Les valeurs relatives à la cétone sont 20% plus faibles.
