

Abnahme betrug 5,8%, die aber wahrscheinlich grösstenteils durch Sublimationsverluste hervorgerufen ist.

3,655 mg Subst. gaben 10,19 mg CO₂ und 2,91 mg H₂O

C₂₁H₂₀O₃ (330,24) Ber. C 76,30 H 9,16%

Gef. „ 76,04 „ 8,91%

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Äther und Wasser. Sie zeigt das charakteristische U. V.-Absorptionsspektrum der α , β -ungesättigten Ketone (vgl. Kurve, S. 1177). Versetzt man eine in reinem Methanol gelöste Probe mit stark alkalischer Silberdiamminlösung, so tritt bei Zimmertemperatur in wenigen Sekunden Schwärzung ein.

Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung Privatdozent Dr. M. Furter) von Hrn. Dr. H. Gysel durchgeführt.

Laboratorium für organische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

143. Synthèse d'hydrocarbures ramifiés à longue chaîne

par Kurt H. Meyer et Paul Streuli.

(2. IX. 37.)

Différentes recherches physico-chimiques nécessitent des hydrocarbures aliphatiques ramifiés à longue chaîne.

Plusieurs auteurs ont déjà travaillé à la synthèse de ces corps. Les premières substances de ce genre, comme le 2, 11-diméthyl-dodécane et le 2, 19-diméthyl-eicosane, ont été obtenues par Landa et A. Kejvan¹). H. Suida et R. Planckh²) employèrent la palmitone comme substance originelle, la transformèrent par la méthode de Grignard en alcool tertiaire et réduisirent ce dernier en hydrocarbure. Ainsi ils obtinrent le 16-méthyl-hentriacontane, le 16-butyl-hentriacontane et le 16-cétyl-hentriacontane. Mais les rendements, surtout dans le cas du 16-cétyl-hentriacontane étaient très faibles (2%)

H. Staudinger et W. Kern³) partirent de la stéarone et obtinrent par la même méthode que Suida le 18-éthyl-pentatriacontane et le 18-phényl-pentatriacontane. D'autre part Staudinger synthétisa l'éther diméthylque de l'acide dicétyl-malonique à partir de l'éther diméthyl-malonique, du sodium et du bromure de cétyle, ainsi que l'éther méthylque de l'acide dicétyl-acétique à partir de l'acide dicétyl-malonique par élimination de bioxyde de carbone.

G. M. Robinson⁴) a élaboré une nouvelle méthode de synthèse d'acides gras à longue chaîne en traitant des acides gras bromés par l'éther acétyl-acétique sodé. Les chaînes obtenues ne dépassent pourtant pas 30 atomes de carbone.

Nous avons suivi une autre méthode de synthèse, dont le rendement est satisfaisant et qui peut s'appliquer d'une manière générale⁵).

¹) Coll. Trav. Chim. Tchécosl. 3, 376 (1931).

²) B. 66, 1445 (1933).

³) B. 66, 373 (1933). ⁴) Soc. 1934, 1543.

⁵) Pour plus de détails voir P. Streuli, Thèse, Genève, 1937.

Au lieu des composés alcoyl-halogénomagnésiens, qui sont difficilement accessibles ou même inaccessibles lorsqu'il s'agit des membres supérieurs, nous employons les composés magnésiens des acétylènes-(1, 2) supérieurs. Ces corps réagissent avec les cétones en formant des alcynyl-carbinols tertiaires. Ces derniers se laissent ensuite réduire en hydrocarbures saturés correspondants.

Les alcynyl-halogéno-magnésiens supérieurs se préparent facilement en faisant digérer les alcynes avec le bromure d'éthyl-magnésium. Nous trouvons cependant que les corps ainsi obtenus réagissent beaucoup moins facilement que les composés halogéno-magnésiens saturés. Ainsi p. ex. ils n'entrent pas en réaction avec des nitriles ni avec des chlorures ou des aldéhydes: seuls les cétones sont capables de combinaison. Dans la partie expérimentale nous décrivons comme exemple la synthèse du (19,34)-diéthyl-dopentacontane.

Nous avons fait quelques expériences avec le composé de l'octadécyne avec l'argent. En chauffant ce corps en milieu neutre il se décompose facilement en argent métallique et l'hydrocarbure: dicétyl-diacétylène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1-Chloro-octadécane.

On chauffe de l'alcool octadécylique (*Deutsche Hydrierwerke A.-G. Rodleben*) avec du pentachlorure de phosphore et chasse l'oxychlorure de phosphore qui se forme. Le produit est dissous dans l'éther, lavé à l'eau et desséché. On obtient une masse cristalline, p. de f. 18°.

$C_{18}H_{37}Cl$ Calc. Cl 12,15 Trouvé Cl 12,26%

1-Bromo-octadécane.

On introduit du gaz bromhydrique dans de l'alcool octadécylique fondu à une température de 150°. Le produit est dissous dans l'éther, lavé à l'eau et desséché. On recristallise à l'aide d'éther de pétrole: p. de f. 41°, tandis que (*Oskerko*¹⁾ indique 28,5°.

$C_{18}H_{37}Br$ Calc. Br 24,02 Trouvé Br 24,08%

Nous n'avons pas réussi à faire réagir le bromo- ou l'iodo-octadécane avec le magnésium ni en employant du magnésium activé ni à l'aide d'éthers à point d'ébullition plus élevé.

Benzoate de 1-octadécyle.

Au lieu du stéarate d'octadécyle, employé par *Krafft* pour la préparation de l'octadécyne, nous nous sommes servis de l'éther benzoïque de l'alcool octadécylique que l'on obtient facilement en traitant ce dernier à 150° avec le chlorure de benzoyle. P. de f. 42°.

1,2-Octadécène et 1,2 dibromo-octadécane.

On distille, sous pression atmosphérique, dans un courant d'azote, le benzoate d'octadécyle, qui se décompose à 300° en octadécène et acide benzoïque. La solution du distillat dans l'éther est débarrassée d'acide benzoïque par un lavage alcalin. Après avoir chassé l'éther on obtient une huile dont le point d'ébullition sous 18 mm. est 178—180° et le p. de f. 18°. A partir de ce produit on obtient le dérivé dibromé en faisant réagir l'oléfine en solution dans le sulfure de carbone avec du brome. Le produit obtenu fond à 12° et peut être utilisé tel quel pour la préparation de l'acétylène correspondant; en recristallisant dans l'alcool on obtient un dérivé bromé plus pur, p. de f. = 22° (*Krafft* 24°).

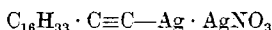
¹⁾ ж. 46, 413 (1914).

1,2-Octadécyne (Krafft).

Le procédé suivant a donné des rendements satisfaisants. On remplit un ballon de *Claisen* au quart avec de la potasse caustique pulvérisée et sèche que l'on humecte ensuite avec un peu du dérivé bromé. On chauffe ensuite à 270° et évacue à une pression de 0,1 mm. La potasse fond et maintenant on ajoute goutte à goutte le 1,2 dibromo-octadécane. La réaction a lieu immédiatement et l'octadécyne distille. On emploie avec avantage 8 mol. de potasse pour 1 mol. du dibromure. Le rendement en acétylène brut s'élève à 90—95% de la théorie.

Pour débarrasser l'1,2-octadécyne de son isomère 2,3 on se sert du sel d'argent. On l'obtient en traitant le produit de réaction avec une solution alcoolique de nitrate d'argent. Le précipité est lavé soigneusement à l'éther, puis décomposé par l'acide chlorhydrique dilué. Le chlorure d'argent formé absorbe énergiquement des quantités importantes de l'acétylène que l'on extrait par un lavage avec de l'alcool-éther ou de l'éther. Après élimination du solvant on obtient le 1,2-octadécyne de p. de f. 26°; après recristallisation dans l'alcool méthylique, p. de f. 28°.

Le sel qui se précipite par le traitement au nitrate d'argent alcoolique a la composition, décrite par *Krafft*, d'un sel double:



Lorsqu'on traite ce sel avec une solution diluée d'ammoniaque il se transforme à froid en le sel simple $C_{18}H_{33}Ag$. Ce corps est instable et ne tarde pas à prendre une couleur brunâtre.

17, 18—19, 20-Hexatriacontadiyne.



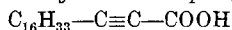
Lorsqu'on chauffe ce sel en milieu neutre (par exemple dans du xylène, mais aussi dans du chlorure de benzoyle) le liquide prend une couleur foncée par suite de la libération d'argent métallique. On trouve dans la solution un produit qui après recristallisation dans du benzène, fond à 59°. Cette substance dont l'analyse conduit à la formule $C_{36}H_{60}$ est un hydrocarbure non-saturé.

Bromure d'octadécynyl-magnésium.

L'octadécyne ne réagit pas avec le bromure de méthyl-magnésium dans l'éther bouillant. Une réaction se produit par contre dans l'éther dibutylique bouillant, réaction que l'on peut suivre volumétriquement en mesurant le dégagement de méthane.

La solution du composé magnésien ainsi obtenue ne réagit pas avec l'aldéhyde benzoïque, le chlorure de benzoyle ou le benzoate de méthyle. Même après une ébullition prolongée on ne retrouve dans la masse que les produits originels ou éventuellement leurs dérivés hydrolysés; l'octadécyne non transformé se laisse récupérer à l'aide de son sel d'argent. Le dérivé magnésien était également inerte vis-à-vis du trichlorure d'arsenic ou du tétrachlorure de silicium. Avec le dinitrile de l'acide thapsique, nous avons obtenu des produits de condensation de ce dernier: mais l'acétylène n'avait point réagi. La réduction de la solution du bromure d'octadécyne-magnésium avec de l'hydrogène en présence de platine (en vue d'obtenir le bromure d'octadécyl-magnésium) n'a pas réussi non plus.

Acide 1,2-octadécyne-1-carbonique (H. Wehrli).



On ajoute du magnésium à une solution de 0,5 gr. de bromure d'éthyle dans 25 cm³ d'éther dibutylique. A la solution ainsi obtenue on ajoute 5 gr. d'octadécyne, puis

100 cm³ d'éther et on fait passer lentement 20 litres de bioxyde de carbone. On décompose le produit formé et laisse cristalliser l'acide après avoir chassé l'éther et l'éther butylique. On recristallise dans l'éther de pétrole: p. de f. 59,5°; rendement 25%.

$C_{19}H_{34}O_2$ Calculé C 77,55 H 11,56%
 Trouvé „ 77,86 „ 11,70%

Par hydrogénation catalytique on obtient l'acide nonadécylique: p. de f. 66,5°.

1-Oxy-1,1-diphényl-2,3-nonadécyne.

$C_{19}H_{33}-C\equiv C-C(OH)(C_6H_5)_2$

On ajoute la quantité théorique de benzophénone à une solution du bromure d'octadécynyle-magnésium dans l'éther butylique chauffé à 70°. La solution se trouble puis se clarifie de nouveau; alors on décompose sans tarder et traite le produit de la façon habituelle. La substance obtenue est recristallisée dans l'éther de pétrole: p. de f. 54°.

$C_{31}H_{44}O$ Calculé C 86,11 H 10,18%
 Trouvé „ 86,06 „ 10,22%

3, 18-Eicosane-dione-3, 18.

$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_{14}H_{28} \cdot CO \cdot C_2H_5$

On ajoute goutte à goutte une solution du dinitrile de l'acide thapsique (*Naef et Co. (Firmenich et Co.)* Genève) dans l'éther butylique, à une solution qui contient un excès de bromure d'éthyl-magnésium dans un mélange des éthers éthylique et butylique bouillant à une température de 60°. On obtient une masse visqueuse qu'on laisse refroidir. On décante le liquide et le traite de la façon habituelle. La masse visqueuse est malaxée avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique puis extraite à l'éther. Le produit obtenu par évaporation de l'éther est réuni à celui extrait du liquide et recristallisé dans l'alcool méthylique: p. de f. 93°; rendement 85%.

$C_{20}H_{38}O_2$ Calculé C 77,41 H 12,26%
 Trouvé „ 77,34 „ 12,14%

19, 34-Dioxy-19, 34-diéthyl-dopentacontadiyne-17, 35.

$C_{16}H_{33} \cdot C\equiv C \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C_{14}H_{28} \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot C\equiv C \cdot C_{16}H_{33}$

On ajoute la quantité calculée de l'eicosane-dione en solution butyl-éthérique à une solution du bromure d'octadécynyl-magnésium dans un mélange d'éther éthylique et butylique bouillant à 50°. Il se forme une solution claire que l'on refroidit et décompose par de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique dilué. Après élimination des éthers on obtient un résidu que l'on débarrasse d'octadécyne non transformé par distillation dans le vide. La masse brune est recristallisée d'abord dans l'acide acétique, ensuite dans un mélange d'acétone et d'alcool méthylique. P. de f. 42°, rendement 5,6 gr. du diol à partir de 2,5 gr. du dicétone, correspondant à 88% de la théorie.

$C_{56}H_{108}O_2$ Calculé C 82,96 H 13,08%
 Trouvé „ 82,92 „ 13,09%

19, 34-Diéthyl-dopentacontane.

$C_{18}H_{37} \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_{14}H_{28} \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_{18}H_{37}$.

La réduction des liaisons triples peut être effectuée par hydrogénation catalytique; celle des groupes hydroxyles par traitement à

l'acide iodhydrique et au phosphore. Ce dernier procédé permet d'obtenir les deux résultats en même temps.

Le 19,34-dioxy-19,34-diéthyl-dopentacontadiyne-17,35 est chauffé pendant 24 heures à 270° en tube fermé en présence d'acide iodhydrique et de phosphore rouge. Le produit de la réaction est traité avec la soude; on extrait l'hydrocarbure avec l'éther de pétrole. Après avoir chassé le solvant, on obtient une cire cristalline, que l'on purifie par recristallisations répétées dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther butylique. On obtient, avec un rendement de 30%, le produit pur qui fond à 26°.

C ₅₆ H ₁₁₄	Calculé C	85,49	H	14,50%
	Trouvé „	85,37	„	14,42%

Nous exprimons notre reconnaissance au Dr. *Wehrli* qui a exécuté quelques-unes des expériences. *L'I. G. Farbenindustrie A.-G.* a mis à notre disposition plusieurs produits; nous remercions vivement cette société.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique
et organique de l'Université.

144. Lichtabsorption der R₁-R₁-Systeme III.

Spektren von Δ¹-p-Menthenon-(3), p-Xylochinon, Thujon, Cyclohexanon, Menthon, Cyclo-pentanon und Cyclo-hexen

von H. Mohler und Hanna Lohr.

(2. IX. 37.)

In der I. Mitteilung¹⁾ dieser Artikelserie konnten wir zeigen, dass die Vorbande des $\text{>C}=\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ -Systems Struktur besitzt, wenn das ganze System im Sechsring auftritt. Ein weiteres Beispiel hierfür finden wir im Δ¹-p-Menthenon-(3) (Piperiton, I) (Fig. 1). Im p-Xylochinon (Phloron) (II) liegt dieses System nicht einmal, sondern zweimal vor. Die Vorbande, die erwartungsgemäss nach längeren Wellen verschoben und verbreitert ist²⁾, zeigt auch bei dieser Verbindung Feinstruktur (Fig. 1). Kurzweiliger sind drei weitere Absorptionsgebiete festzustellen, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Eine andere Kombination der C=O-Gruppe liegt im Thujon (III) vor. Hier tritt statt der C=C-Bindung ein stark gespannter Cyclo-propanring auf, der auch dem ganzen Ringsystem eine gewisse Spannung verleiht³⁾. Die Vorbande dieser Verbindung

¹⁾ Helv. 20, 289 (1937).

²⁾ Siehe z. B. V. *Henri*, Etudes de Photochimie, Paris (1919); H. *Mohler*, Lösungsspektren, Jena (1937).

³⁾ K. W. F. *Kohlrausch* und R. *Skrabal*, Z. El. Ch. 43, 282 (1937) führen diese Verbindung mit Cyclo-pentanon in der Reihe schwach gespannter Ringe auf.