

181. Transformation d'acides aliphatiques non saturés en cyclopenténones

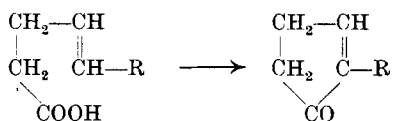
par Pl. A. Plattner et Alexandre St. Pfau.

(30. X. 37.)

La transformation d'acides aliphatiques non saturés en cyclopenténones a fait depuis quelque temps l'objet de différents brevets, dont le premier en date est le brevet français 765 515, publié le 12 juin 1934¹⁾. La présente communication donne connaissance d'un pli cacheté que nous avons déposé le 15 août 1933. Par la suite, nous exposons les données expérimentales — dans la mesure où celles-ci ne sont pas déjà contenues dans le pli cacheté — et les conclusions théoriques²⁾.

Pli cacheté (déposé le 15. VIII. 1933³⁾):

« On savait que les acides non saturés se transforment plus ou moins facilement en lactones. Mais on ignorait que cette réaction est souvent accompagnée de la formation de cétones cycliques d'après le schéma suivant:



« Nous avons trouvé qu'il est possible de conduire cette réaction de façon à favoriser la formation de ces cétones:

« La réaction peut être conduite de différentes façons:

a) Traitement de l'acide non saturé avec des acides concentrés (p. ex. acide sulfurique) à des températures inférieures à 100°, suivant la technique connue de lactonisation.

b) Chauffage de l'acide non saturé avec des quantités catalytiques d'acides forts ou de sels fortement acides (p. ex. acide toluène-sulfonique, acide β -naphtalène-sulfonique, acide phosphorique, chlorure de zinc, etc.). Dans ce cas il est avantageux d'éliminer par distillation les produits de la réaction à mesure qu'ils se forment.

c) Passage de l'acide non saturé en phase gazeuse ou liquide, mélangé ou non à un gaz ou à un solvant indifférent sur un catalyseur chauffé à une température appropriée (p. ex. les acides du phosphore, les phosphates acides, les silicates, le silica-gel, les oxydes acides et amphotériques — l'alumine ou autres — ou des mélanges des produits ci-dessus).

¹⁾ A. Maschmeijer, jr., C. 1935, I, 1785; voir plus tard *I. G. Farbenindustrie*; Br. fr. 785 540, C. 1935, II, 3978; *L. Givaudan & Co.*, D.R.P. 639 455, C. 1937, I, 4302.

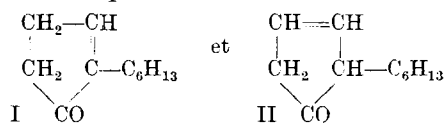
²⁾ A la séance d'hiver de la Société suisse de Chimie du 29 févr. 1936, nous avons fait sur ce même sujet une brève communication.

³⁾ Ouvert par la Rédaction le 30. X. 37.

« Par distillation et par un traitement chimique approprié on retire du produit brut les cétones mentionnées; tout spécialement les traitements au bisulfite, à la semicarbazide ou à l'hydroxylamine donnent de bons résultats. Suivant le procédé choisi on obtient des mélanges de cétones ou des cétones pures.

« On peut soumettre à cette réaction tous les acides non saturés appropriés, leurs dérivés fonctionnels et les lactones, oxy-acides, amino-acides qui donnent des acides non saturés dans les conditions de la réaction.

« Ainsi l'acide undécylénique donne à côté d'autres produits les deux cétones suivantes que nous avons isolées à l'état pur:



« *Exemples:*

1. 100 kg. d'undécylénate de méthyle sont lactonisés à 80° avec 100 kg. d'acide sulfurique 80%. Des têtes (p. d'éb. 95—135° à 10 mm.) de l'undécalactone on retire par traitement au bisulfite un mélange de cétones. Ce mélange traité par la semicarbazide donne une semicarbazone de p. de f. 196° qui fournit par décomposition à l'acide oxalique la

2-n-hexyl-cyclopentène-(2)-one-(1):

p. d'éb. 120° (10 mm.)
 $d_{20^\circ} = 0,911 \quad n_D^{20} = 1,472$

2. 100 kg. d'acide undécylénique et 5 kg. de chlorure de zinc sont distillés ensemble sous pression atmosphérique. Le produit brut est fractionné. Les fractions (p. d'éb. 95—135° à 10 mm.) traitées par la semicarbazide donnent 3 semicarbazones isomères.

a) p. de f. 196° voir sous 1.
 b) p. de f. 182°
 c) p. de f. 189°

Par décomposition de la semicarbazone b on obtient une cétone:

p. d'éb. 117° (10 mm.)
 $d_{20^\circ} = 0,898 \quad n_D^{20} = 1,460$

3. On fait passer 100 kg. d'acide undécylénique à travers une colonne chauffée à 200—400° et remplie de pierre ponce imbibée d'acide phosphorique. Le produit brut est fractionné. Les fractions (p. d'éb. 95—135° à 10 mm.) fournissent par traitement au bisulfite un mélange de cétones dont les constantes sont les suivantes:

p. d'éb. 117—120° (10 mm.)
 $d_{20^\circ} = 0,920 \quad n_D^{20} = 1,477$

4. L'acide décylénique donne par un traitement analogue des amyl-cyclo-penténones, notamment la

2-n-amyl-cyclo-pentène-(2)-one-(1):

p. d'éb. 108° (10 mm.)

$d_{20} = 0,921$ $n_D^{20} = 1,473$

semicarbazone: p. de f. 199—200°

5. L'hydrogénation des cyclo-penténones ainsi obtenues conduit à des cyclo-pentanones d'odeurs intéressantes.

2-n-hexyl-cyclo-pentanone-(1):

p. d'éb. 118° (10 mm.)

$n_D^{20} = 1,453$

semicarbazone: p. de f. 186—187°

(Vernier, le 28 juillet 1933.)

La lactonisation par l'acide sulfurique concentré des acides α, β -non-saturés à chaîne normale est assez difficile à effectuer¹⁾. En essayant de forcer cette lactonisation par des conditions de réaction plus énergiques, on observe, à côté d'une résinification très abondante, la formation de cétones. Les cétones avec 10 à 12 atomes de carbone possèdent une odeur rappelant celle de la jasmoné. Cette particularité présentant un grand intérêt dans l'industrie des parfums synthétiques nous a incités à étudier la nouvelle réaction de plus près. Cette réaction n'est d'ailleurs pas limitée aux acides α, β -non-saturés: les lactones et les acides non saturés avec une position différente de la double liaison subissent la même réaction. Les essais les plus approfondis ont alors été effectués avec de l'acide *i, \alpha*-undécylénique comme produit de départ, acide qui est très facilement accessible.

En lactonisant l'acide undécylénique d'après *Shukow* et *Shestakow*²⁾ avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient comme sous-produits des cétones en très petites quantités (rdt. < 1%). Même en travaillant selon le brevet français 765 515³⁾, c'est-à-dire sous des conditions un peu plus énergiques, les rendements restent inférieurs à quelques %.

Nous avons donc essayé d'augmenter les rendements en travaillant à une température plus élevée, ce qui nous a obligé d'abandonner l'acide sulfurique comme agent de lactonisation en raison de son effet oxydant. En distillant sous pression ordinaire de l'acide undécylénique en présence d'environ 10% d'acide β -naphtalène-sulfonique on peut obtenir des rendements en cétones de 5 à 10%. La distillation com-

¹⁾ Voir p. ex. *Zaar*, Ber. Schimmel 1929, Jubil.-Ausg. 297; *Linstead*, Soc. 1932, 115.

²⁾ C. 1908, II, 1414. ³⁾ C. 1935, I, 1785.

mence bien en dessous de la température d'ébullition de l'acide undécylénique (270°), et environ 50% du produit distillent sans que cette température soit jamais atteinte. 50% environ de l'acide undécylénique se résinifient complètement pendant la réaction. On ménage davantage le produit de départ en faisant passer l'acide non saturé sur des catalyseurs comme par exemple le gel de silice (procédé indiqué sous c, voir page 1474). Le rendement direct (un seul passage sur le catalyseur) s'élève alors à environ 20% de produits solubles dans le bisulfite. 50—60% de la matière de départ peuvent être récupérés et remis en œuvre, ce qui porte le rendement global à 40—50% environ. Des rendements semblables sont revendiqués pour le procédé du brevet français 785 540¹⁾ qui emploie des terres de blanchiment et travaille en phase liquide.

Pour la purification du produit brut de réaction, le procédé suivant a donné en général les meilleurs résultats: par distillation, la matière de départ inaltérée a été séparée des produits transformés. Il est intéressant de constater que même en partant des lactones, la plus grande partie du produit de départ est récupérée sous forme d'acide (environ 90% d'acide et 10% de lactone). Les parties à points d'ébullition inférieurs, qui contiennent à côté des cétones encore des quantités considérables de sous-produits, ont été saponifiées au bain-marie par la lessive alcoolique. Les parties neutres ont été séparées par entraînement à la vapeur ou par extraction à l'éther. Ces parties ont été traitées par le bisulfite, la semicarbazide ou des réactifs semblables, et les cétones pures, voire les mélanges de cétones, régénérées selon les méthodes usuelles.

La cyclisation donne en général toute une série de cétones isomères, dont quelques-unes ont pu être préparées à l'état pur, en passant par leurs semicarbazones. Les parties neutres de la cyclisation de l'acide undécylénique traitées par le bisulfite donnent par exemple un mélange de cétones de constantes moyennes suivantes:

$$\begin{aligned} \text{p. d'éb. } & 97-120^\circ \text{ (10 mm.)} \\ d_4^{20} & = 0,920 \quad n_D^{20} = 1,477 \end{aligned}$$

Par traitement de ce mélange avec la semicarbazide on obtient comme produit principal une semicarbazone pure de composition $C_{13}H_{21}ON_3$ et de p. d. f. 196°.

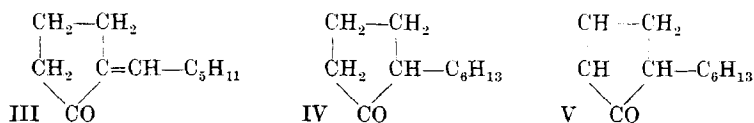
Traitée à chaud par l'acide sulfurique à 20%, cette semicarbazone régénère une cétone pure, non saturée, $C_{11}H_{18}O$, ayant donc le même nombre d'atomes de carbone que l'acide primitif. La constitution de cette cétone a pu être établie de la façon suivante:

La réfraction moléculaire (calculée pour $C_{11}H_{18}O$) \bar{V} 50,33, trouvé 50,98) indique qu'il s'agit d'une cétone monocyclique avec une double liaison probablement conjuguée; cette supposition est confirmée par

¹⁾ C. 1935, II, 3978.

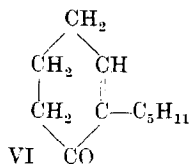
le fait que lors de l'hydrogénation catalytique la cétone absorbe une mol. d'hydrogène et donne une cétone saturée $C_{11}H_{20}O$. D'autre part, l'ozonisation de la cétone non saturée donne naissance à de l'acide cœnanthique et de l'acide succinique. La chaîne latérale contient donc au moins 6 atomes de carbone, et il ne reste que 5 atomes de carbone pour constituer le noyau. La constitution de la cétone peut donc bien être représentée par la formule I.

Cette formule a pu être confirmée par la synthèse de la cétone saturée (2-hexyl-cyclo-pentanone IV), synthèse obtenue par condensation d'aldéhyde capronique et de cyclo-pentanone, puis hydrogénation catalytique de la cétone non saturée III¹⁾. La semicarbazone (p. de f. 187°) et le dérivé benzyldénique (p. de f. 59—60°) sont identiques aux dérivés du corps obtenu par hydrogénation de la cétone I.



A côté de la semicarbazone de p. de f. 196° on en obtient une deuxième (p. de f. 189—190°), qui donne avec la semicarbazone de p. de f. 196° une dépression; elle n'a pas été examinée de plus près, mais correspond selon toute probabilité à celle de la cétone représentée par la formule V.

Dans les eaux-mères subsistent des quantités assez considérables de semicarbazones facilement solubles, mais dont aucun produit homogène n'a pu être isolé. Le mélange des cétones régénérées à partir de ces produits possède des constantes très semblables à celles du produit primitif. Après déshydrogénation de ce mélange, on peut isoler des parties phénoliques en petites quantités. Il est donc probable que ce mélange contient en partie une cétone à noyau hexagonal, représentée par la formule VI.



La partie des produits neutres qui ne réagit pas avec le bisulfite contient encore des cétones. On peut en tirer une troisième semicarbazone isomère $C_{12}H_{21}ON_3$ de p. de f. 181—182°. La cétone correspondante donne par hydrogénation la 2-hexyl-cyclo-pentanone déjà décrite et ne fournit par ozonisation pas d'acides volatils. Puisque cette cétone ne réagit pas avec le bisulfite, elle possède la structure II.

¹⁾ L. Giraudan & Co., Br. fr. 779 789, C. 1936, I. 437.

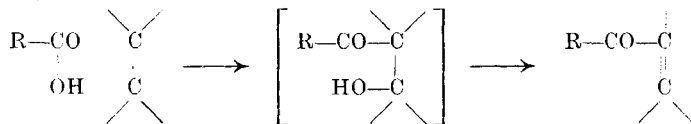
D'une façon analogue, nous avons obtenu à partir de l'acide α, β -décylénique une cétone $C_{10}H_{16}O$, dont la semicarbazone fond à 199—200° et qui constitue, d'après le résultat de l'ozonisation (acide succinique et acide capronique), un homologue inférieur de la cétone I (chaîne latérale C_5H_{11}).

Cette réaction de cyclisation a pris un intérêt tout particulier depuis que *Treff* et *Werner*¹⁾ d'une part, *Ruzicka* et *Pfeiffer*²⁾ d'autre part ont démontré que la jasmone est un dérivé de la cyclo-penténone. Il est en effet facile d'arriver par cette méthode à la dihydro-jasmone (3-méthyl-2-amyl-cyclo-pentène-(2)-one-(1)), en partant de l'acide γ -méthyl-décylénique. Le produit ainsi obtenu a une odeur qui ressemble beaucoup à celle de la jasmone; ses propriétés correspondent aux indications données par la littérature pour la dihydro-jasmone. Sa semicarbazone (p. de f. 176°) ne donne pas de dépression du p. de f. avec un produit obtenu en partant de la jasmone naturelle.

Quelques homologues de la dihydro-jasmone ont également été préparés par cette méthode. Ces produits sont décrits dans le brevet allemand D.R.P. 639 455³⁾.

Nous avons aussi soumis un acide saturé, l'acide undécylique, à la distillation sous pression ordinaire, en présence d'acide β -naphthalène-sulfonique: l'acide est resté entièrement inattaqué. La cyclisation est donc liée à la présence d'une double liaison. Le fait que les lactones subissent également cette transformation en cétones cycliques s'explique par la constatation que la lactonisation est une réaction réversible⁴⁾. Aux hautes températures favorables à la cyclisation, l'équilibre «acide non saturé \rightleftharpoons lactone» se déplace d'ailleurs presque complètement du côté acide.

Les acides organiques, tout comme les acides inorganiques forts, peuvent, dans certains cas, s'additionner à des doubles liaisons selon le schéma:



Ce mode d'addition est surtout typique pour les chlorures et anhydrides d'acides (réaction de *Friedel-Crafts*), et s'effectue aussi bien sur les doubles liaisons aromatiques qu'aliphatiques. Dans bien des cas on peut arriver à la même transformation en partant des

¹⁾ B. 66, 1521 (1933); publié le 11. X. 1933.

²⁾ Helv. 16, 1208 (1933).

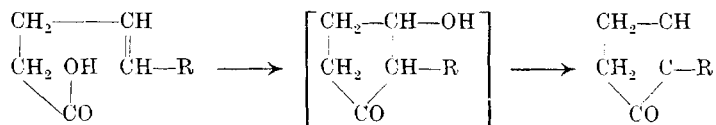
³⁾ L. Givaudan & Co., C. 1937, I, 4302.

⁴⁾ Voir *Linstead*, Soc. 1932, 115.

acides eux-mêmes et en remplaçant le chlorure d'aluminium par l'acide sulfurique concentré ou même par les terres de blanchiment.

Nous avons mentionné que les acides α, β -non-saturés d'une part et l'acide undécylénique i, α -non-saturé d'autre part subissent la transformation en cétones cycliques avec la même facilité et avec des rendements identiques. Des migrations de la double liaison doivent se produire très aisément dans les conditions de la réaction.

En admettant donc que le produit intermédiaire qui subit la cyclisation est l'acide γ, δ -non-saturé, on ramène la réaction décrite à un type de réaction très répandu :



A partir de ce produit primaire de la formule I, les cétones possédant une position différente de la double liaison se formeraient par des isomérisations ultérieures.

Par un mode de réaction analogue, la formation de cyclo-hexénonnes s'explique par l'intermédiaire d'acides δ, ε -non-saturés. Comme dans d'autres cas semblables, seuls les cycles à 5 et 6 chaînons se forment en quantités notables.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle. *Dorothee Hohl*.

Transformation de l'acide undécylénique en hexyl-cyclo-penténonnes :

On fait passer 500 gr. d'acide undécylénique à travers un tube en pyrex contenant du gel de silice granulé chauffé à 350°. Débit 50 gr. par heure. On sépare l'eau qui s'est formée et on sèche le produit sur du sulfate de sodium. Le produit brut est soumis à une distillation fractionnée dans le vide. Jusqu'à 80° (4 mm.) passe une fraction de tête (25 gr.) $d_4^{20} < 0,90$, qui est écartée. De 80—120° on recueille la fraction cétonique $d_4^{20} = 0,90—0,93$ (175 gr.). De 120—150° passe une fraction de produit de départ récupéré (250 gr.). Cette fraction contient environ 90% d'acides undécyléniques dont la position de double liaison est inconnue, et environ 10% de lactone. Cette proportion reste sensiblement la même quand on emploie l'undéca-lactone comme produit de départ.

175 gr. de la fraction cétonique, 100 gr. de bisulfite de sodium, 30 gr. de sulfite de sodium et 200 gr. d'eau sont chauffés à reflux pendant 6 heures. On laisse refroidir, dilue avec 600 cm³ d'eau et extrait plusieurs fois à l'éther les parties qui n'ont pas réagi. La solution bisulfitique est chauffée à 40°, puis additionnée de 100 cm³ de lessive de soude concentrée. La décomposition est complète après $\frac{1}{4}$ d'heure. On décante, lave à l'eau et distille le mélange

de cétones isomères ainsi obtenu. Après une petite fraction de tête, le produit passe entièrement entre 120 et 126° (10 mm.). Rdt. 100 gr., $d_{4}^{20} = 0,924-0,920$, $n_D^{20} = 1,478-1,476$.

2-Hexyl-cyclo-pentène-(2)-one-(1) (I).

On fait réagir le mélange de cétones obtenu par le traitement bisulfite avec la semicarbazide en solution alcoolique. Après un repos d'un jour, on essore et recristallise dans l'alcool éthylique. On obtient, avec un rendement de 60 à 70 %, la semicarbazone de p. de f. 196° (aiguilles très fines).

4,295 mg. subst. ont donné 10,155 mg. CO₂ et 3,660 mg. H₂O
 4,375 mg. subst. ont donné 0,748 cm³ N₂ (24°, 734,5 mm.)
 C₁₂H₂₁ON₃ Calculé C 64,52 H 9,48 N 18,83%
 Trouvé „ 64,48 „ 9,53 „ 18,98%

A côté de cette semicarbazone, on obtient une semicarbazone isomère de p. de f. 189—190°, correspondant probablement à la cétone V.

4,045 mg. subst. ont donné 9,555 mg. CO₂ et 3,455 mg. H₂O
 3,950 mg. subst. ont donné 0,669 cm³ N₂ (16°, 713 mm.)
 C₁₂H₂₁ON₃ Calculé C 64,52 H 9,48 N 18,83%
 Trouvé „ 64,42 „ 9,55 „ 18,77%

Décomposée par entraînement à la vapeur d'eau en présence d'acide sulfurique à 20 %, la semicarbazone 196° fournit la 2-hexyl-cyclo-pentène-(2)-one-(1), huile incolore, décrite dans le pli cacheté.

$d_{4}^{20} = 0,9113$ $n_D^{20} = 1,4722$
 C₁₁H₁₈O | $\bar{\Gamma}$ Calculé RM_D 50,33
 Trouvé „ 50,98

Ozonisation de la 2-hexyl-cyclo-pentène-(2)-one-(1).

0,80 gr. de la cétone pure sont dissous dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone et ozonisés pendant 2 heures. Débit 5 l/h. d'oxygène à 8 % d'ozone.

L'ozonide insoluble dans le tétrachlorure se dépose, le solvant est chassé au vide à 30°. On ajoute au résidu 20 cm³ de potasse aqueuse 0,5-normale et 2 cm³ d'eau oxygénée à 30 %. Après quelques minutes d'effervescence, on obtient une solution presque limpide. On chasse les dernières traces de produits neutres par une courte distillation à la vapeur d'eau, on acidifie au congo et continue la distillation à la vapeur aussi longtemps que les distillats possèdent encore une réaction acide. Les distillats réunis (100 cm³) neutralisent 5,7 cm³ de 0,5-n. KOH, ce qui correspond à environ 0,6 mol. d'acides volatils. Les distillats neutralisés sont concentrés à sec. Le sel restant est traité en solution alcoolique avec le bromure de p-phényl-phénacyle. On obtient ainsi des paillettes de p. de f. 61—61,5°. Le mélange avec un produit préparé à partir d'acide cœnanthique montre le même p. de f.

Le résidu de la distillation à la vapeur est épuisé à l'éther, le dissolvant est chassé et l'acide ainsi obtenu recristallisé dans le même solvant. Cet acide fond à 181—182°, accuse toutes les réactions de l'acide succinique et ne donne pas de dépression en mélange avec celui-ci.

2-Hexyl-cyclo-pentanone-(1) (IV).

25 gr. de la 2-hexyl-cyclo-penténone sont hydrogénés en solution alcoolique (75 cm³) avec 5 gr. de catalyseur nickel à la température de 20°; durée 90 minutes. Absorption calculée pour 1 $\bar{\text{F}}$ 3330 cm³. Trouvé: 3490 cm³.

Le produit distille entièrement entre 117—119° sous 10 mm.; il est en tous points identique à la 2-n-hexyl-cyclo-pentanone préparée selon le brevet français 779 789¹⁾. Comparaison des semicarbazones (p. de f. 186—187°) et des dérivés benzyliéniques

Dérivé benzyliénique:

1 gr. de 2-hexyl-cyclo-pentanone et 2 gr. d'aldéhyde benzoïque sont dissous dans 5 cm³ d'alcool. On ajoute quelques gouttes de lessive de soude concentrée et laisse en repos pendant 48 heures. Au bout d'un certain temps, il se dépose une huile qui cristallise peu à peu. On sépare et recristallise dans peu d'alcool éthylique. Cristaux jaunes; p. de f. 59—60°.

De façon analogue on obtient les dérivés benzyliéniques d'autres cyclo-pentanones:

Dérivé benzyliénique de la 2-iso-amyl-cyclo-pentanone; p. de f. 84—85°.

Dérivé benzyliénique de la 2-heptyl-cyclo-pentanone; p. de f. 66—67°.

Dérivé benzyliénique de la 2-cyclo-pentyl-cyclo-pentanone; p. de f. 97—98°.

2-Hexyl-cyclo-pentène-(3)-one-(1) (II).

La partie de la fraction cétonique provenant d'une cyclisation de l'acide undécylénique qui n'a pas réagi avec le bisulfite est fractionnée. Les fractions de p. d'éb. 105—125° (10 mm.) contiennent encore des quantités notables de cétones qui se révèlent à la titration à l'hydroxylamine.

Une fraction riche en cétones donne avec la semicarbazide un mélange de semicarbazones dont on peut isoler par recristallisation dans l'alcool éthylique des paillettes fondant à 181—182°.

4,005 mg. subst. ont donné 9,500 mg. CO₂ et 3,310 mg. H₂O

3,855 mg. subst. ont donné 0,6525 cm³ N₂ (24°, 737,5 mm.)

C₁₂H₂₁ON₃ Calculé C 64,52 H 9,48 N 18,83%

Trouvé .. 64,69 .. 9,52 .. 18,88%

Pour éviter une transposition, cette semicarbazone fut décomposée de la façon suivante: 20 gr. de la semicarbazone, 50 gr. d'acide oxalique

¹⁾ L. Giraudan & Cie., C. 1936, I. 437.

et 250 gr. d'eau sont chauffés à reflux pendant $\frac{1}{4}$ d'heure. On extrait l'huile formée à l'éther, lave avec une solution de carbonate de sodium, chasse l'éther au vide et entraîne à la vapeur d'eau. L'huile ainsi obtenue distille à 117° (10 mm.).

$d_4^{20} = 0,9036$	$n_D^{20} = 1,4635$
$C_{11}H_{18}O$ I	Calculé RM_D 50,33
	Trouvé .. 50,68

L'hydrogénation conduit à la 2-hexyl-cyclo-pentanone-(1). (Semicarbazone p. de f. 187° ; dérivé benzylidénique p. de f. 60° .)

2-n-Amyl-cyclopentène-(2)-one-(1).

Les parties neutres provenant d'essais de lactonisation de l'acide décylinique sont soumises à une distillation soignée. Les fractions passant entre 103 — 113° (10 mm.) sont traitées à la semicarbazide. Après plusieurs recrystallisations on obtient une semicarbazone fondant à 199 — 200° .

3,855 mg. subst. ont donné 8,890 mg CO_2 et 3,145 mg. H_2O
4,300 mg. subst. ont donné 0,7715 cm^3 N_2 (23° , 735,5 mm.)
$C_{11}H_{18}ON_3$ Calculé C 63,11 H 9,15 N 20,09%
Trouvé .. 62,89 .. 9,13 .. 20,02%

La cétone régénérée a les constantes données à la page 1476.

$C_{10}H_{16}O$ I	Calculé RM_D 45,72
	Trouvé .. 46,32

Ozonisation:

1,5 gr. de cette cétone sont ozonisés en solution dans 3 cm^3 de tétrachlorure de carbone; le tétrachlorure est finalement chassé au vide. Au résidu on ajoute 20 cm^3 d'eau et 5 cm^3 d'eau oxygénée à 30%. On neutralise, chauffe à l'ébullition et entretient constamment une réaction faiblement alcaline par adjonction de petites quantités de lessive de potasse 10%. La solution limpide ainsi obtenue est acidifiée au congo et débarrassée des acides volatils par entraînement à la vapeur d'eau. Les distillats réunis sont neutralisés par 80 cm^3 de soude décimale, correspondant à 0,6 mol. d'acide par mol. de cétone. La solution neutre est concentrée à sec et le résidu traité au bromure de p-phényl-phénacyle. On obtient le dérivé correspondant à l'acide capronique de p. de f. $68,5$ — $69,5^{\circ}$, identique à un produit préparé à partir de l'acide capronique lui-même.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur des acides volatils est épuisé à l'éther. L'éther concentré dépose 0,6 gr. d'un acide de p. de f. 181 — 182° qui est identique à l'acide succinique. Rdt. 0,5 mol. par mol. de cétone.

Genève-Vernier, Laboratoire de la Maison *L. Giraudan & Cie.*