



En faisant réagir ce butine avec le magnésien du bromure d'éthyle on obtint le magnésien du bromure de butine (IV). Sans isoler ce dernier, nous l'avons combiné à l'oxyde d'éthylène. Nous supposons que cette réaction aboutit tout d'abord à la formation du sel d'oxonium (V).

Une partie de ce sel d'oxonium se transforme en hexinate de bromomagnésium (VI) qui, après hydrolyse, produit de l'hexinol (IX), tandis que le produit non transformé (V) donne après hydrolyse de la glycol-bromhydrine (VIII) en régénérant le butine (III). Par réduction catalytique au moyen de palladium colloïdal, selon la technique de *Bourguel*¹⁾, l'hexinol (X) devait, en se transformant, donner en majeure partie du cis-β,γ-hexénol. L'hexénol ainsi préparé avait les constantes physiques suivantes:

Hexénol synthétique:	$d_4^{21,6} = 0,8478$	$n_D^{24} = 1,4373$
„ naturel:	$d_4^{15} = 0,8508$	$n_D^{20} = 1,4396$

Il se combinait complètement au chlorure de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque.

Après une purification plutôt pénible, on parvint à séparer environ 40% du dérivé avec un point de fusion fixe de 45—46°. L'hexénol naturel préparé à partir de son éther phénylacétique provenant de l'essence de menthe japonaise donne un dinitrobenzoate fondant à 48—48,5°. Le point de fusion du mélange de ces deux dérivés ne subit aucune dépression. Par contre, on observe un abaissement du point de fusion d'au moins dix degrés si l'on fait le mélange avec le dinitrobenzoate fondant à 47—48° d'un hexénol obtenu par réduction catalytique partielle de l'hexadiénal.

¹⁾ Bull. [4], **45**, 1067 (1929); **49**, 897 (1931); **51**, 253 (1932); C. r. **182**, 224 (1926).

Ceci prouve que notre synthèse a effectivement atteint son but et que l'hexénol naturel est bien l'isomère *cis* et non le *trans*, comme l'admettaient les auteurs japonais.

L'odeur de notre hexénol, bien que très proche de celle du produit naturel, a tout de même une note nettement différente. Nous attribuons ce fait à certaines impuretés qui influencent l'odeur du produit naturel aussi bien que celle du produit synthétique.

Partie expérimentale.

2,2-Dichlorobutane (II).

On fait couler très lentement 360 g de méthyl-éthyl-cétone (p. d'éb. 77—77,2°) sur 1250 g de pentachlorure de phosphore. On maintient la température de la réaction au-dessous de + 10° par agitation et réfrigération au moyen d'un mélange glace-sel. Il se dégage passablement d'acide chlorhydrique. Le produit de réaction, soit 1535 g, a été versé sur une quantité suffisante de glace, permettant de maintenir la température à + 10°. Après lavage jusqu'à neutralité des produits huileux et des émulsions intermédiaires, on distille le tout à la vapeur d'eau. On obtient ainsi 232 g d'huile plus lourde que l'eau, provenant des parties claires, et 41 g provenant des émulsions. Les huiles décantées sont fractionnées, par une colonne *Widmer*, et séparées en 76 g de monochlorbutène distillant à 62—63° sous 728 mm et en 186 g de dichlorobutane distillant à 96—102° sous 728 mm de pression.

Monochlorure	p. d'éb. 62— 63°	$d_4^{18,5} = 0,9131$
(II) Dichlorure	p. d'éb. 99—102°	$d_4^{21,8} = 1,069$

Le rendement est donc à peine 50 % du rendement théorique.

Butine (III).

On place 205 g d'amidure de sodium (25 % d'excès) pulvérisé et tamisé, en suspension dans 400 g d'huile de vaseline distillée (p. d'éb. 185—205°, 1 mm) dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'un entonnoir à robinet avec compte-gouttes.

Une certaine quantité d'ammoniac se dégage pendant que la température est portée à 170°. Dès que le dégagement d'ammoniac cesse, on introduit peu à peu (il a fallu exactement 2 h 25' pour le faire) 172 g de dichloro-butane, dissous dans 90 g d'huile de vaseline. Le dégagement d'ammoniac redevient alors très intense. Pendant cette opération la température varie entre 185° et 219°. Environ 30 g de produit chloré ont été entraînés et soustraits à la réaction par le fort développement de gaz ammoniac (59 L). Ce dernier s'est élevé au 62 % de l'ammoniac théoriquement prévu.

Une certaine quantité de butine a également été trouvée dans les gaz de la réaction.

Le sel de sodium du butine, en suspension avec l'amidure non employé dans l'huile de vaseline, est décomposé par entraînement à la vapeur d'eau. Le butine ainsi libéré est recueilli dans des récipients refroidis à -80° . Pour le débarrasser de l'ammoniac et d'autres produits moins volatils qu'il contient, on le distille en laissant revenir les récipients à la température ordinaire et en faisant passer le gaz à travers une solution d'acide chlorhydrique, reliée à un tube rempli de pastilles de potasse caustique. Le produit de réaction ainsi purifié pèse 23,7 g. Après trois distillations, on obtient 20,6 g de butine pur (p. d'éb. $10-11^{\circ}$). En tenant compte des quantités de chlorure non entrées en réaction (en majeure partie du monochlorbutène), le rendement serait environ 40 % du rendement théorique.

Hexinol IX.

Pour faire le magnésien (IV) du butine, il est indispensable que ce dernier soit rigoureusement anhydre. Ce but est atteint par distillation sur du perchlorate de magnésium (marque américaine „Anhydrone“) puis par nouvelle distillation sur de la potasse caustique.

Les opérations suivantes sont faites dans un ballon d'un litre, à trois tubulures, muni d'un agitateur avec presse-étoupe, de deux réfrigérants, d'un entonnoir à robinet pour l'introduction des produits, ainsi que d'une entrée et d'une sortie pour les gaz. Toutes les réactions sont faites dans une atmosphère d'azote rigoureusement anhydre et sous une pression de $729 + 100$ à 110 mm de Hg.

On prépare tout d'abord à partir de 6,7 g de magnésium et de 30,4 g de bromure d'éthyle dans 330 cm^3 d'éther absolu le magnésien du bromure d'éthyle selon la méthode habituelle. Ensuite on refroidit la solution à -7° et on introduit assez rapidement une seconde solution de 15 g de butine dans 100 cm^3 d'éther absolu également refroidie à -7° . Il n'y a pas de réaction visible. Mais peu à peu, il s'échappe un peu de gaz par la colonne de mercure, laquelle maintient la pression dans l'appareil. Le gaz est inodore et brûle avec une flamme bleue. On laisse la réaction se faire pendant 50 h, et la température revenir peu à peu à $+22^{\circ}$. On refroidit de nouveau le ballon à 0° et on introduit en 15' une troisième solution refroidie à -15° contenant 20 g (soit 6 mol.) d'oxyde d'éthylène fraîchement distillé (p. d'éb. $10,5-10,6^{\circ}$) et rigoureusement anhydre, dissous dans 100 cm^3 d'éther absolu. On constate une réaction avec hausse de la température; celle-ci atteint 27° . Puis peu à peu on porte la température intérieure à $+37^{\circ}$. Il se produit alors un très léger reflux. Dans la solution on constate la formation d'un précipité, qui augmente sans cesse et qui finit par former d'épaisses croûtes

qui bloquent l'agitateur. Après deux jours de repos, la solution et les croûtes sont hydrolysées par de l'eau glacée et de l'acide chlorhydrique. Pour que les eaux deviennent acides [$p_H = 1,5$] il faut ajouter 19,4 g d'acide chlorhydrique dans 145 cm³ d'eau, ce qui correspond à 1,9 mol par rapport au magnésium employé. Ceci indique qu'une grande partie du produit de condensation a réagi selon la formule V du schéma des réactions. Après le traitement habituel, suivi de multiples distillations fractionnées, on parvient finalement à séparer 14 g de monobromhydrine (VIII) et 7,6 g d'hexinol (IX).

Bromhydrine VIII: p. d'éb. 49—50°, 12 mm (sol. dans l'eau)

$d_4^{22,2} = 1,716$ pour C₂H₅OBr calculé I. S. 448
trouvé „ 433

40% du brome utilisé sous forme de bromure d'éthyle se retrouve donc sous forme de glycolbromhydrine. Cette dernière étant soluble dans l'eau, une certaine quantité a dû rester dans les eaux de lavages, de sorte que le pourcentage de brome retrouvé comme bromhydrine est certainement supérieur à 40%.

L'hexinol a été saponifié par de la potasse méthyl-alcoolique afin de le libérer des traces de bromhydrine. Le produit pur distillait à 65,5—66°, 12 mm.

$d_4^{20} = 0,8982$; $n_D^{20} = 1,4530$; RM_D calc. pour C₆H₁₀O $\left| \begin{smallmatrix} \text{---} \\ \text{---} \end{smallmatrix} \right|_1$ 29,43 trouvé 29,49
IX. C₆H₁₀O Calculé C 73,41 H 10,28%
Trouvé „ 72,95 .. 10,31%

Nous n'avons pas trouvé trace d'alcool butylique. La réaction entre le butine et le bromure d'éthyle a donc dû être assez complète. Le rendement en hexinol est 28% du rendement théorique, calculé sur le butine mis en réaction. Si l'on prend soin de recueillir les gaz qui se forment pendant l'hydrolyse, il doit être possible de récupérer une certaine quantité de ce dernier.

Cis-β,γ-hexénol (X).

Réduction catalytique partielle.

4,6 g d'hexinol, 5 cm³ d'eau et 5 cm³ d'une solution colloïdale de palladium, préparée d'après *Bourguel*¹⁾ et contenant 0,4 mg de palladium par cm³ ont été agités avec de l'hydrogène pendant 11 heures, sous une pression de 729 + 114 mm et à une température de 21—23°.

La vitesse de réduction est restée constante pendant toute la durée de la réaction. La réduction fut interrompue après que 105% de l'hydrogène nécessaire à la réduction de la triple liaison en double liaison ont été absorbés.

¹⁾ Bull. [4], 41, 1444 (1927).

Après la réduction, 4,5 g du produit distillent de 59—61°, 12,5 mm.
 $d_4^{21,6} = 0,8478$; $n_D^{24} = 1,4373$; RM_D calc. pour $C_6H_{12}O$ 30,96, trouvé 30,99
X. $C_6H_{12}O$ Calculé C 71,93 H 12,09%
Trouvé „ 71,58 „ 12,08%

Identification.

0,1952 g d'hexénol ont été éthérifiés avec 0,8 g de chlorure de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque dans 15 cm³ de benzène absolu et en présence de 0,6 cm³ de pyridine absolue. Le rendement de cette éthérification a été théorique (0,58 g). Le point de fusion du produit brut est de 32—34°. Après 5 cristallisations laborieuses, on obtient 0,2 g qui fondent avec un point de fusion constant de 44,5—46°.

$C_{13}H_{14}O_6N_2$ Calculé C 53,1 H 4,8 N 9,5%
Trouvé „ 53,1 „ 4,7 „ 9,8%

Le dérivé correspondant du produit naturel a été préparé avec un hexénol obtenu par saponification des fractions de queue de l'huile de menthe japonaise. Son p. de f. est à 48—48,5°.

Le mélange des deux dérivés fond à 47—48°. Pour contrôler la valeur du point de fusion du mélange, nous avons préparé, par réduction catalytique partielle de l'hexadiénol, un hexénol isomère, dont l'éther 3,5-dinitrobenzoïque fond à 47—48°.

Mélangé au produit synthétique cis, le point de fusion de ce dernier est abaissé d'au moins 10°.

L'identité de notre cis-hexénol synthétique avec l'hexénol naturel est donc prouvée.

Genève, Laboratoire de la maison *Chuit, Naef & Cie.*
Firmenich & Cie. Successeurs.

175. Odeur et constitution

dans la série des déca-lactones et des undéca-lactones

par M. Stoll et P. Bolle.

(25. X. 38.)

Tandis que nous étions occupés à l'étude des rapports entre la constitution et l'odeur dans la série des déca-lactones et undéca-lactones, *J. v. Braun*¹⁾ publiait un travail, dans lequel il étudiait l'intensité de l'odeur d'une lactone aliphatique en fonction de la longueur de sa chaîne. Par ce travail, il aboutissait à la conclusion que la plus grande intensité d'odeur était obtenue avec un nombre de 11 atomes de carbone dans la molécule. En outre cet auteur a constaté, que la ramification de la chaîne augmentait l'intensité de l'odeur.

¹⁾ B. 70, 1251 (1937).