

### 94. Sur l'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5

par **Henri Barbier**.

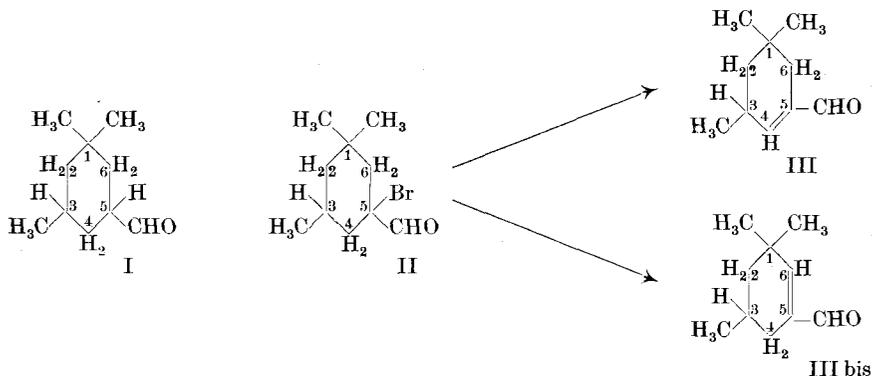
(17. V. 40.)

L'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5 (III ou IIIbis) a été préparé par *Merling et Welde*<sup>1)</sup> à partir de la dihydro-isophorone en passant par six opérations successives.

Le procédé très simple que j'ai exposé<sup>2)</sup> pour l'obtention de l'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5 (I) par l'intermédiaire de l'éther glycidique de la dihydro-isophorone pouvait faire de ce produit un point de départ plus rapproché pour l'aldéhyde de *Merling et Welde*. Il devait suffire de bromer l'aldéhyde (I) selon formule II et d'éliminer ensuite l'acide bromhydrique par un traitement alcalin approprié pour obtenir l'aldéhyde avec les deux possibilités isomères (III et IIIbis).

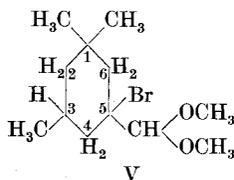
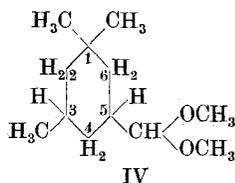
L'expérience a montré que l'aldéhyde triméthyl-cyclohexényl-formique se laisse facilement bromer, et, selon les exemples connus, le brome doit se fixer en position 5 à laquelle est attaché le groupe aldéhydique. Mais les divers traitements auxquels a été soumis l'aldéhyde bromé en vue d'en éliminer l'acide bromhydrique ont conduit à la formation de résines indistillables.

Les tentatives de passer par l'intermédiaire de l'acétal bromé (V) ont échoué parce que l'acétal (IV) qu'il est facile de préparer refuse de fixer du brome et que, d'autre part, l'aldéhyde bromé (II) ne se laisse pas transformer en acétal. En conséquence, l'acétal bromé (V) n'a pas été réalisé.



<sup>1)</sup> A. **366**, 123 (1909); D.R.P. 141 699 et 142 139, Frdl. **7**, 741 et 745.

<sup>2)</sup> Helv. **23**, 520 (1940).



Mais un moyen inattendu pour éliminer le brome de l'aldéhyde bromé et y établir la double liaison recherchée a consisté à en préparer la semicarbazone en présence d'un excès de semicarbazide. Cette semicarbazone qui avait été préparée en vue de l'identification de l'aldéhyde bromé par l'analyse, s'est trouvée exempte de brome et sa composition centésimale correspond à celle de la semicarbazone de l'aldéhyde triméthyl-cyclohexényl-formique.

L'aldéhyde qu'on en retire par hydrolyse en présence d'acide oxalique constitue l'un des aldéhydes (III ou IIIbis). L'identification de l'isomère obtenu n'a pas été faite.

### Partie expérimentale.

#### *Aldéhyde 5-brome-1,1,3-triméthyl-cyclohexyl-formique-5.* (II).

On introduit dans 240 gr. de chloroforme 160 gr. d'aldéhyde triméthyl-cyclohexyl-formique (I) et 60 gr. de carbonate de calcium précipité. On refroidit ce mélange vers 0° et, sous agitation, on y introduit lentement une solution de 160 gr. de brome dans 240 gr. de chloroforme. On règle la vitesse d'introduction de la solution de brome sur sa décoloration et sur la température du mélange qui doit être maintenue au voisinage de 0°. Le lendemain, on verse le tout dans de l'eau, on ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour dissoudre le carbonate de calcium en excès, puis la solution chloroformique, lavée à l'eau et neutralisée, est distillée au bain de vapeur et le résidu est distillé dans le vide.

L'aldéhyde bromé bout à 75° sous 3 mm.

#### *Semicarbazone de l'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5* (III ou IIIbis).

170 gr. de semicarbazide sont dissous dans un mélange de 340 gr. d'eau et 680 gr. d'alcool. On y ajoute quelques gouttes d'acide acétique jusqu'à réaction acide au tournesol, puis on y introduit 150 gr. d'aldéhyde bromé (II). Après 2 heures d'abandon, le mélange est porté à l'ébullition pendant une heure. Après refroidissement, on essore la semicarbazone qui s'est déposée et on la purifie par recristallisation dans l'alcool. P. de f. 172°.

4,040 mgr. subst. ont donné 9,355 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,238 mgr. H<sub>2</sub>O  
 3,855 mgr. subst. ont donné 0,6958 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21,5°, 729 mm.)

C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé C 63,11	H 9,15	N 20,09%
	Trouvé „ 63,15	„ 8,97	„ 20,03%

*Aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5* (III ou IIIbis).

On obtient cet aldéhyde en entraînant à la vapeur la semicarbazone précédente en présence de son poids d'acide oxalique cristallisé. P. d'éb. 59° sous 3 mm., 207° sous 715 mm. (corr.).  $n_D^{20}$ : 1,4785.

4,950 mgr. subst. ont donné 14,308 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,695 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Calculé C 78,88	H 10,60%
Trouvé „	78,83	„ 10,61%

*Diméthylacétal* (IV).

A 500 gr. d'alcool méthylique on ajoute 0,2 gr. d'acide p-toluène-sulfonique et 100 gr. d'aldéhyde 1,1,3-triméthyl-cyclohexényl-formique-5 (I). Ce mélange est abandonné pendant 3 jours à la température du laboratoire. On neutralise l'acide sulfonique avec un peu de carbonate de calcium en poudre, et, après avoir chassé l'alcool méthylique au bain de vapeur, on distille le diméthylacétal dans le vide. P. d'éb. 69° sous 3 mm.

4,100 mgr. subst. ont donné 10,865 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,510 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 71,93	H 12,08%
Trouvé „	72,27	„ 12,31%

Laboratoires scientifiques *L. Givaudan & Cie*, Vernier-Genève.

---

**95. La perméabilité des membranes VI.**

**Sur le passage du courant électrique à travers des membranes sélectives**

par **Kurt H. Meyer** et **W. Straus**.

(18. V. 40.)

Dans les communications précédentes<sup>1)</sup>, nous avons traité les différences de potentiel qui peuvent naître dans des systèmes comprenant des membranes sélectives ainsi que la génération de courants électriques par suite de la diffusion d'électrolytes dans de tels systèmes. Nous allons considérer brièvement les phénomènes inverses: la création de différences de concentration d'électrolytes à la suite du passage du courant électrique à travers des systèmes comprenant des membranes à perméabilité sélective. Ce problème a été traité récemment par *Manegold* et *Kalauch*<sup>2)</sup> d'une manière approfondie, de sorte que nous pouvons nous résumer ici.

Lorsque l'on fait passer un courant électrique continu à travers la solution d'un électrolyte qui se trouve dans des cellules séparées

<sup>1)</sup> Helv. **19**, 645, 665, 948, 987 (1936); **20**, 634 (1937).

<sup>2)</sup> Koll. Z. **86**, 313 (1939).