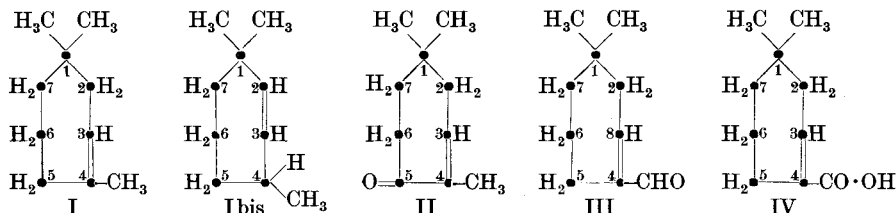


**164. Les produits d'oxydation du 1,1,4-triméthyl-cycloheptène**

par **Henri Barbier**.

(2. XI. 40.)

Dans une récente publication<sup>1)</sup>, j'ai décrit les divers produits que l'on obtient par l'action de l'acide nitreux sur la dihydro-cyclogéranylamine. De ces produits, il avait été retiré le 1,1,4-triméthyl-cycloheptène, le cyclo-citronellol et un mélange probable de deux triméthyl-cycloheptanols qui n'avaient pas été séparés et identifiés, mais directement transformés par oxydation en cétones correspondantes, dont l'une a été caractérisée par sa semicarbazone cristallisée. A ces produits, nous pouvons ajouter une substance liquide, inoxydable par le mélange chromique et non déshydratable dont nous n'avons pas encore abordé l'étude.



Le 1,1,4-triméthyl-cycloheptène a été obtenu par *Ruzicka*<sup>2)</sup> par déshydratation du tétrahydro-eucarvol ou 1,1,4-triméthyl-cycloheptanol obtenu par *Wallach*<sup>3)</sup> par réduction de la tétrahydro-eucarvone. *Ruzicka*, en chauffant ce triméthyl-cycloheptanol à 210° en présence de bisulfate de potassium, l'a transformé en 1,1,4-triméthyl-cycloheptène. Rappelant que nous avons rencontré cet hydrocarbure dans les produits de désamination de la dihydro-cyclogéranylamine, nous avons aussi observé sa formation en chauffant avec de l'anhydride phtalique à 160° le mélange brut des triméthyl-cycloheptanols issus de dihydro-cyclogéranylamine<sup>4)</sup>. Les constantes de ces deux préparations de triméthyl-cycloheptène qui présentent de légères différences sont les suivantes:

	Produit de désamination	Produit de déshydratation
Pt. d'ébullition . .	165,5°/732 mm	165—167°/731 mm
d <sub>20</sub> . . . . .	0,8288	0,8306
n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . .	1,4593	1,4618

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 524 (1940).

<sup>3)</sup> A. **403**, 90 (1914).

<sup>2)</sup> Helv. **19**, 431 (1936).

<sup>4)</sup> Cf. Helv. **23**, 530 (1940).

Nous avons observé que le point d'ébullition du triméthyl-cycloheptène de désamination est fixe, tandis que celui du produit de déshydratation s'étend sur 2 à 3°. Cela permet de supposer que le premier est constitué par un isomère unique représenté par la formule (I), seul capable de donner simultanément par oxydation en position  $\alpha$  par rapport à la double liaison, un aldéhyde et une cétone, tandis que le second pourrait contenir dans une certaine proportion son isomère Ibis. Toutefois, les principaux produits d'oxydation de ces deux triméthyl-cycloheptènes sont jusqu'à présent les mêmes.

Dans la publication précédente<sup>1)</sup>, il a été annoncé l'obtention de triméthyl-cyclohepténone (II) par oxydation du triméthyl-cycloheptène au moyen d'anhydride sélénieux. Une étude plus approfondie de cette réaction a confirmé la formation de cette cétone et a révélé la présence d'un aldéhyde qui ne peut être que celui qui est figuré en (III). Des cristallisations fractionnées et répétées de la semicarbazone dont la préparation a été décrite<sup>1)</sup> ont montré que la semicarbazone de point de fusion 195—196° était en réalité un mélange riche en dérivé aldéhydique. Et elles ont abouti à l'obtention d'une semicarbazone cristallisée en fines aiguilles dont le point de fusion est nettement situé à 177° et d'une autre semicarbazone dont le point de fusion moins net est situé entre 196° et 200°. Cette deuxième semicarbazone commence à se teinter avant de fondre. Les produits issus de ces deux semicarbazones par hydrolyse en présence d'acide oxalique ont été soumis à un essai d'oxydation par l'oxyde d'argent selon le procédé de *Delépine et Bonnet*<sup>2)</sup> en vue d'y démontrer la présence d'une fonction cétonique ou d'une fonction aldéhydique. Dans ce but, les deux semicarbazones de point de fusion 177° et 196—200° ont été soumises au traitement suivant:

2,09 gr. de semicarbazone (0,01 mol.) ont été décomposés par entraînement à la vapeur d'eau en présence de 2,5 gr. d'acide oxalique. Après extraction à l'éther et distillation du solvant, le produit entraîné a été dissous, sans autre purification, dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool. A cette solution on a ajouté la solution de 3,4 gr. de nitrate d'argent (0,02 mol.) dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau, et, sous vigoureuse agitation, on y a introduit en 2 heures 60 cm<sup>3</sup> de solution de soude caustique 0,5-n. (0,03 mol.). Après abandon pendant la nuit, le mélange a été filtré, la solution aqueuse saturée par le gaz carbonique et l'alcool a été chassé par distillation. Le résidu a été extrait par l'éther et la solution aqueuse a été sursaturée d'acide sulfurique dilué.

Le produit provenant de la semicarbazone de p. de f. 177° a été retrouvé inaltéré dans l'éther d'extraction et sa semicarbazone reconstituée a présenté le même p. de f. à 177°. L'acide sulfurique

<sup>1)</sup> Helv. **23**, 531 (1940).

<sup>2)</sup> Bl. [4] **5**, 883 (1909).

dilué additionné à la solution aqueuse n'y a libéré aucun produit organique. On peut donc admettre que cette substance est bien la triméthyl-cyclohepténone (II).

Le produit issu de la semicarbazone de p. de f. 196—200° a cédé à l'éther d'extraction une petite quantité de substance résineuse et l'addition d'acide sulfurique à la solution aqueuse y a déterminé la formation d'un précipité, soluble dans le bicarbonate de sodium et qui, après recristallisation dans l'alcool dilué et sublimation, a présenté un p. de f. de 63° à 64°. La composition centésimale de ce produit correspond à celle de l'acide 1,1-diméthyl-cycloheptényl-4-formique (IV). Son ester de p-phénylphénacyle fond à 73°. Le produit qui donne la semicarbazone de p. de f. 196—200° est donc bien l'aldéhyde 1,1-diméthyl-cycloheptényl-4-formique (III), en admettant comme très improbable que l'oxydation par l'anhydride sélénieux ait pu s'attaquer à l'un des deux groupes méthyle-1,1.

*Analyses:*

*1, 1, 4-Triméthyl-cycloheptène* obtenu par déshydratation du 1, 1, 4-triméthyl-cycloheptanol.

3,645 mgr. subst. ont donné 11,590 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,265 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	Calculé C 86,87	H 13,13%
Trouvé „	86,72	„ 13,09%

*1, 1, 4-Triméthyl-cyclohepténone*. P. d'éb. 66°/4 mm.

4,290 mgr. subst. ont donné 12,415 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,135 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Calculé C 78,88	H 10,60%
Trouvé „	78,92	„ 10,71%

*Semicarbazone de 1, 1, 4-triméthyl-cyclohepténone*. P. de f. 177°.

3,660 mgr. subst. ont donné 8,465 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,045 mgr. H<sub>2</sub>O

4,605 mgr. subst. ont donné 0,8280 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 730 mm.)

C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé C 63,11	H 9,15	N 20,09%
Trouvé „	63,08	„ 9,31	„ 20,22%

*1, 1-Diméthyl-cycloheptényl-4-formaldéhyde*. P. d'éb. 76°/4 mm.

3,220 mgr. subst. ont donné 7,864 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,070 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Calculé C 78,88	H 10,60%
Trouvé „	78,64	„ 10,67%

*Semicarbazone de 1, 1-diméthyl-cycloheptényl-4-formaldéhyde*.

P. de f. 196—200°.

3,925 mgr. subst. ont donné 9,080 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,255 mgr. H<sub>2</sub>O

3,855 mgr. subst. ont donné 0,6909 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 733,5 mm.)

C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé C 63,11	H 9,15	N 20,09%
Trouvé „	63,09	„ 9,28	„ 20,15%

*Acide 1, 1-diméthyl-cycloheptényl-4-formique*. P. de f. 63—64°.

3,840 mgr. subst. ont donné 10,075 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,345 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Calculé C 77,37	H 9,59%
Trouvé „	77,56	„ 9,75%

*Ester de p-phényl-phénacyle de l'acide 1,1-diméthyl-cycloheptényl-4-formique.* P. de f. 73°.

3,880 mgr. subst. ont donné 11,305 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,510 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	Calculé C 79,51	H 7,24%
	Trouvé „ 79,46	„ 7,24%

Une prochaine communication sera consacrée à quelques dérivés de cet aldéhyde et de cette cétone.

La partie expérimentale de la présente note a été effectuée par Mr. *Charles Collaud*, et les analyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Laboratoires Scientifiques *L. Givaudan & Cie., S.A.*  
Vernier-Genève.

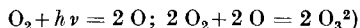
### 165. Sur les longueurs d'ondes des radiations ultra-violettes susceptibles de produire de l'ozone et sur l'influence de la pression dans cette production

par **E. Briner** et **E. Perrottet**.

(2. XI. 40.)

Il est bien connu que l'ozone se produit dans l'oxygène soumis aux radiations ultra-violettes (U-V.). Au sujet de ce phénomène, quelques points ne sont pas encore éclaircis, qui présentent une certaine importance pour la connaissance du mécanisme exact de la formation de l'ozone par ce moyen. Il s'agit en particulier de la longueur d'onde (ou de la fréquence) exacte des radiations ultra-violettes efficaces.

A la suite de leurs mesures, divers auteurs ont admis que le phénomène initial provoqué par les radiations ultra-violettes était la dissociation de l'oxygène. Ainsi, *Warburg*<sup>1)</sup> a proposé les processus suivants:



De cette façon, deux molécules d'ozone prendraient naissance par quantum absorbé: rendement quantique 2. *Warburg* a bien enregistré un tel rendement dans les essais où il a utilisé les radiations de la région de 2070 Å fournies par l'étincelle jaillissant, à la cadence de 23 à 60 par seconde, entre électrodes de zinc. L'oxygène était alors irradié à des pressions de l'ordre de 100 atm.; le rendement

<sup>1)</sup> Sitzb. preuss. Akad. Wiss., 1911, 746; 1912, 216; 1913, 644; 1914, 872; Z. El. Ch. 26, 56 (1920); 27, 133 (1921).

<sup>2)</sup> Il convient d'ajouter que cette réaction, étant exothermique (elle dégage 25 Cal.), peut avoir lieu sans qu'y participe une troisième molécule (collision triple) ou la paroi du récipient, cela afin que l'énergie dégagée ne provoque pas la redissociation.