

ration des gaz nitreux dans des mélanges relativement très dilués en oxyde d'azote (gaz nitreux formés dans le procédé à l'arc par exemple). La rétention des gaz nitreux se faisant à la fois par adsorption et par absorption chimique, on a intérêt, pour favoriser la première qui comporte une certaine réversibilité, à opérer à basse température.

Lors de l'adsorption et en rapport avec celle-ci, le gel d'alumine contribue — selon un mécanisme proposé et décrit à propos de l'adsorption par le gel de silice — à accélérer notablement la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote, ce qui constitue un facteur favorable à la récupération des gaz nitreux.

L'hydroxyde de glucinium a pu être préparé sous une forme, en partie colloïdale, donnant lieu à une rétention faible mais très nette des gaz nitreux par adsorption réversible.

Des essais semblables faits sur l'hydroxyde de calcium ont donné des résultats négatifs.

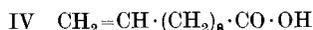
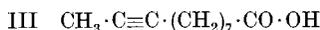
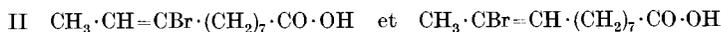
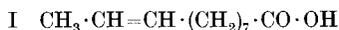
Laboratoires de Chimie technique, théorique  
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.  
Avril 1943.

## 106. Sur un nouvel acide undécène-9-oïque

par Charles Collaud.

(30 IV 43)

Un acide undécène-9-oïque (acide « iso-undécylénique ») (I), de p. de f. 19<sup>o</sup>, a été obtenu pour la première fois par *Krafft* et *Seldis*<sup>1)</sup> qui le préparèrent en traitant par le sodium et l'alcool le mélange des acides éthyléniques halogénés (II) résultant de la fixation d'une molécule d'acide bromhydrique sur la triple-liaison de l'acide undécyne-9-oïque (III).



*Jegorow*<sup>2)</sup>, en isomérisant l'acide undécène-10-oïque (IV) par l'hydroxyde de potassium, obtint un mélange d'acides dont l'oxydation montra qu'il contenait une certaine quantité d'un acide undécène-9-oïque. L'action isomérisante de l'hydroxyde de potassium fut égale-

<sup>1)</sup> B. 33, 3571 (1900).

<sup>2)</sup> C. 1915, I, 934.

ment étudiée par *Chuit, Boelsing, Hausser et Malet*<sup>1)</sup>. Ces auteurs montrèrent qu'elle conduit à la formation de 80 à 85 % d'un acide undécène-9-oïque qu'ils identifièrent à l'acide de *Krafft et Seldis*. Ce même acide fut obtenu par *Chuit* et ses collaborateurs comme constituant principal du mélange d'acides provenant de l'oxydation chromique de l'alcool « iso-undécylénique » et, enfin, du mélange d'acides provenant de la déshydratation de l'acide oxy-10-undécanoïque. Dans tous ces cas, le p. de f. était trop bas pour que le mélange fût formé uniquement d'acide undécène-10-oïque et d'acide de *Krafft et Seldis*. *Chuit* et ses collaborateurs supposèrent qu'il pouvait contenir encore l'isomère géométrique du dernier de ces acides.

*Harris et Smith*<sup>2)</sup> préparèrent l'acide de *Krafft et Seldis* en fixant une molécule d'acide iodhydrique sur la triple liaison de l'acide undécyne-9-oïque (III) et en réduisant le mélange des acides iodo-9 et 10-undécène-9-oïque par le zinc et l'acide propionique. Ils obtinrent ainsi un acide dont le p. de f. était situé entre 9 et 13°, non purifiable par distillation et fondant à 17° après deux cristallisations dans l'acétone (Rendement: 30 %) et finalement à 20° après plusieurs cristallisations successives. *Harris et Smith*, pensant que l'isomère géométrique de l'acide de *Krafft et Seldis* accompagnait ce dernier dans le produit brut de la réaction, tentèrent, mais sans résultat, l'isomérisation par l'acide nitreux, dans les conditions où l'acide oléique se transforme en acide élaidique. *Abraham, Mowat et Smith*<sup>3)</sup>, enfin, employèrent la méthode d'*Harris et Smith* et confirmèrent les résultats de ces auteurs.

L'hydrogénation catalytique partielle de l'acide undécyne-9-oïque (III), essayée par *Harris et Smith*<sup>4)</sup>, n'a pas permis l'obtention d'un produit homogène. Tentée par *Abraham, Mowat et Smith*<sup>5)</sup>, en présence de palladium colloïdal ou de nickel, elle a conduit à des acides fondant entre 0 et 8° dont la purification s'est révélée si difficile que les essais ont été abandonnés.

La difficulté que présente la purification de l'acide undécène-9-oïque préparé par les méthodes mentionnées plus haut m'a incité à reprendre l'étude de l'hydrogénation catalytique de l'acide undécyne-9-oïque. Les essais effectués en présence de platine ou de palladium ont conduit à des mélanges complexes et ne seront pas décrits. Par contre, l'hydrogénation de la solution aqueuse et légèrement alcaline d'undécyne-9-oate de sodium, en présence de nickel *Raney*, a permis l'obtention d'un acide fondant entre 3 et 3,5° qui doit être considéré comme l'isomère géométrique de l'acide de *Krafft et Seldis*.

Pour ne pas préjuger des configurations *cis* ou *trans*, l'acide de p. de f. 3—3,5° et l'acide de *Krafft et Seldis* seront appelés par la suite acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -undécène-9-oïques.

1) *Helv.* **9**, 1074 (1926).

2) *Soc.* **1935**, 1108.

4) *loc. cit.*

3) *Soc.* **1937**, 951.

5) *loc. cit.*

L'examen des courbes reliant la vitesse d'hydrogénation à la quantité d'hydrogène absorbé montre que la vitesse décroît rapidement, après l'addition d'une première molécule d'hydrogène<sup>1</sup>). Le rapport des ordonnées moyennes des deux paliers peut, en première approximation, être assimilé au rapport des vitesses d'hydrogénation de la triple liaison et de la double liaison. Ce rapport est d'autant plus favorable que la quantité de nickel mise en œuvre est plus faible. Dans le cas de la courbe 3, il est voisin de 9.

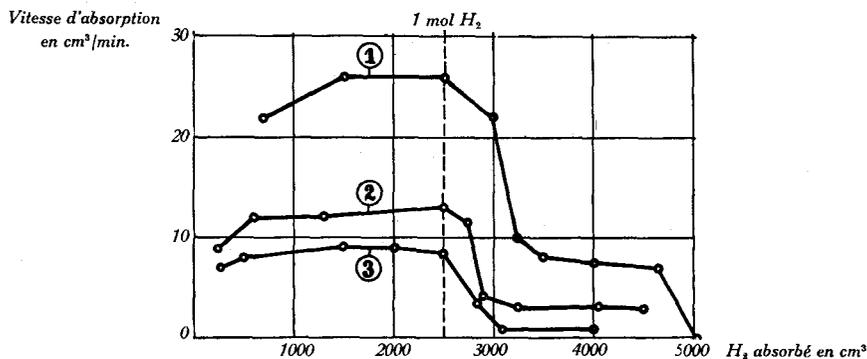


Fig. 1.

Hydrogénation catalytique de 18,2 gr. (M/10) d'acide undécyne-9-oïque, neutralisés par NaOH.

Volume total de la solution: 300 cm<sup>3</sup>; t = 18°; P = 730 mm.

Ni Raney: 1) 1,0 gr; 2) 0,3 gr.; 3) 0,1 gr.

En interrompant l'hydrogénation, après absorption de la quantité théorique d'hydrogène correspondant à la formation de l'acide éthylénique, on retire un acide qui, brut, fond aux environs de 2°. L'élimination d'une petite quantité de têtes et de queues à la distillation permet d'obtenir un produit fondant à 3—3,5° et qui se comporte à la rectification comme une substance homogène (p. d'éb., p. de f., d<sub>20</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup>). L'homogénéité du produit apparaît également à la congélation fractionnée: huile et cristaux présentent les mêmes constantes (p. de f., d<sub>20</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup>).

L'amide du nouvel acide fond à 84,5—85°<sup>2</sup>); la saponification partielle de cette amide montre que la fraction non transformée est identique au produit total mis en œuvre, ce qui constitue un argument en faveur de son homogénéité; l'acide régénéré de l'amide pure présente enfin les mêmes constantes que l'acide ayant servi à sa préparation.

La position de la double liaison est vérifiée par l'ozonolyse qui livre de l'acide azélaïque pur.

<sup>1</sup>) Cf. Dupont, Bl. [5] 3, 1030 (1936).

<sup>2</sup>) L'amide de l'acide β-undécène-9-oïque fond à 99° (Chuit et coll., loc. cit.; Harris et Smith, loc. cit.).

Les essais d'isomérisation de l'acide  $\alpha$ - en acide  $\beta$ -undécène-9-oïque ont échoué jusqu'à présent; cette remarque doit être rapprochée de celle de *Harris* et *Smith*, citée plus haut.

### Partie expérimentale.

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

#### *Hydrogénation catalytique de l'acide undécyne-9-oïque.*

L'acide undécyne-9-oïque utilisé fondait à 60,5—61°.

Les courbes d'hydrogénation ont été établies en neutralisant 18,2 gr. d'acide undécyne-9-oïque par de la lessive de soude très pure, à 10 % (très léger excès de soude; phénolphthaléine), en diluant à 300 cm<sup>3</sup> par de l'eau distillée, en ajoutant le nickel *Raney* et en agitant dans une atmosphère d'hydrogène à la température et à la pression ordinaires.

*Acide  $\alpha$ -undécène-9-oïque.* 1750 gr. d'acide undécyne-9-oïque sont additionnés de 4000 cm<sup>3</sup> d'eau et neutralisés à 60° par de la lessive de soude à 10 %, en présence de phénolphthaléine: on ajoute un très léger excès de lessive de soude et refroidit à 15°. On charge dans un appareil en fer, muni d'un agitateur efficace et refroidi par circulation d'eau dans un double-fond; on ajoute 10 gr. de nickel *Raney* et on hydrogène jusqu'au moment où la quantité théorique d'hydrogène est absorbée (237 litres à 15° et sous 730 mm.; durée: 9—10 heures). Le catalyseur est éliminé par filtration, la solution est additionnée de 1000 cm<sup>3</sup> d'acide acétique et les acides sont extraits par 2000 cm<sup>3</sup> d'éther; la solution étherée est lavée à deux reprises par 1000 cm<sup>3</sup> d'eau, le dissolvant est éliminé par distillation puis les acides sont rectifiés à l'aide d'une forte colonne remplie d'anneaux *Raschig* et munie d'un déphlegmateur.

Fractions	P. d'éb.	Poids	D <sub>20</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	P. de f.
I	90—155°/4 mm.	7 gr.	—	—	—
II	156°/4 mm.	55	0,915	1,4520	2,5—3°
III	156°/4 mm.	582	0,915	1,4520	3—3,5°
IV	156°/4 mm.	717	0,915	1,4520	3—3,5°
V	156°/4 mm.	218	0,919	1,4534	2,5—3°
VI	156°/4 mm.	93	0,928	1,4544	1—2°

En redistillant la fraction V, on obtient plus de 80 % de produit présentant des constantes identiques à celles des fractions III et IV. De nouvelles distillations ne permettent pas de pousser davantage la purification.

*Congélation fractionnée.* 100 gr. d'acide (fraction III) sont refroidis en agitant jusqu'à prise en une bouillie épaisse et essorés rapidement; les cristaux (20 gr.) et le filtrat (80 gr.) présentent les mêmes D<sub>20</sub>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> et p. de f. que le produit initial.

L'analyse a été effectuée sur l'acide régénéré de l'amide (voir plus loin) et présentant également  $D_{20} = 0,915$ ,  $n_D^{20} = 1,4520$ , p. de f. 3—3,5°.

4,225 mgr. subst. ont donné 11,080 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,140 mgr. H<sub>2</sub>O  
 $C_{11}H_{20}O_2$       Calculé C 71,68    H 10,94%  
 Trouvé „ 71,52    „ 10,96%

*Ozonolyse.* 1,0 gr. d'acide  $\alpha$ -undécène-9-oïque est ozoné en solution dans 15 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle pur, en refroidissant par de l'eau glacée. Le dissolvant est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite, à la température ordinaire, puis l'ozonide est chauffé à reflux pendant 2 heures, avec 30 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et 3 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 30%. On filtre à chaud pour éliminer une petite quantité d'huile non dissoute; les cristaux qui se déposent par refroidissement fondent à 102—105° et à 106—107°, après cristallisation dans l'eau.

3,115 mgr. subst. ont donné 6,570 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,405 mgr. H<sub>2</sub>O  
 $HO \cdot OC \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot OH = C_9H_{16}O_4$     Calculé C 57,41    H 8,57%  
 Trouvé „ 57,52    „ 8,64%

Cet acide et l'acide azélaïque fondent au même point et il en est de même de leurs mélanges.

*$\alpha$ -Undécène-9-amide.*

35 gr. d'acide  $\alpha$ -undécène-9-oïque et 175 gr. de chlorure de thionyle sont chauffés à reflux pendant 15 minutes; le chlorure de thionyle est éliminé par distillation sous pression réduite et le chlorure d'undécénoyle est dilué par 175 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone; la solution obtenue est ajoutée, lentement, sous forte agitation, à 1000 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque. Le tétrachlorure de carbone est distillé (bain-marie), puis l'amide est extraite par 200 cm<sup>3</sup> de benzène tiède; on procède à trois lavages de la solution benzénique par 200 cm<sup>3</sup> d'eau tiède et on distille le benzène, puis l'amide sous pression réduite (0,5 mm.; bain à 200°). L'amide distillée fond à 80—82°; par cristallisation dans un mélange de benzène et de pentane, on atteint un p. de f. de 84,5—85° qui reste constant à la recristallisation (alcool faible, benzène + pentane).

3,900 mgr. subst. ont donné 10,285 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,080 mgr. H<sub>2</sub>O  
 4,865 mgr. subst. ont donné 0,328 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,5°, 729 mm)  
 $C_{11}H_{21}ON$       Calculé C 72,06    H 11,55    N 7,65%  
 Trouvé „ 71,92    „ 11,70    „ 7,57%

*Saponification partielle.* 1 gr. d'amide, 10 cm<sup>3</sup> d'hydroxyde de potassium alcoolique normal et 10 cm<sup>3</sup> d'alcool sont chauffés à reflux pendant 4 heures. On ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, extrait à deux reprises par 50 cm<sup>3</sup> d'éther, lave la solution étherée à l'eau distillée et distille l'éther; l'amide récupérée fond à 84—84,5° et à 84,5—85°, après cristallisation dans le benzène (0,2 gr.). De la solution hydro-alcoolique acidifiée par l'acide acétique, on retire par extraction à

l'éther, 0,7 gr. d'acide undécène-9-oïque fondant à 2,5—3° et à 3—3,5° après distillation.

La saponification complète de l'amide s'effectue par chauffage à reflux pendant 8 heures, avec 6 parties de lessive de soude à 10 % et 5 parties d'alcool.

*Dérivé p-phényl-phénacylique.*

P. de f. 65—66° (alcool).

2,925 mgr. subst. ont donné 8,500 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,120 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>      Calculé C 79,32 H 7,99%

Trouvé „ 79,25 „ 8,11%

RÉSUMÉ.

L'hydrogénation catalytique partielle de l'acide undécène-9-oïque, effectuée sur le sel de sodium, en solution aqueuse et légèrement alcaline, en présence de nickel *Raney*, conduit à un acide  $\alpha$ -undécène-9-oïque, de p. de f. 3—3,5°, qui est l'isomère géométrique de l'acide de *Krafft* et *Seldis* ou acide  $\beta$ -undécène-9-oïque, de p. de f. 20°. L'amide du nouvel acide fond à 84,5—85° et son dérivé p-phényl-phénacylique à 65—66°.

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

---

107. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd.

II. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds in mit  
Formaldehyd gehärtetem Casein<sup>1)</sup>

von Hs. Nitschmann, H. Hadorn und H. Lauener.

(13. IV. 43.)

Vor zwei Jahren haben wir darüber berichtet, dass es nach der von *Highberger* und *Retzsch*<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Methode der Destillation mit 2-n. Schwefelsäure nicht möglich ist, den an Casein gebundenen Formaldehyd quantitativ als solchen abzuspalten, um ihn im Destillat titrimetrisch zu bestimmen. Wir zeigten, dass man dagegen zum Ziele gelangt, wenn man die Schwefelsäure durch die schwächere Phosphorsäure ersetzt, oder die Schwefelsäure nur in sehr geringen Konzentrationen zur Anwendung bringt. Die Analysenvorschrift, welche wir damals aufstellten, stützte sich auf eine grosse Reihe von Testversuchen, bei denen eine bekannte Menge Formaldehyd als verdünnte Lösung mit Casein über Nacht stehengelassen und dann der

<sup>1)</sup> Die I. Mitteilung erschien in *Helv.* **24**, 237 (1941).

<sup>2)</sup> *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **33**, 341 (1938).