

Frakt. Nr.	Lösungsmittel	cm ³	Eluat mg	
1	Benzin-Benzöl 1:1	210	125	Öl
2	Benzol	90	150	Öl; kryst. teilw. nach Zus. von Pentan
3	Benzol-Äther 1:1	180	300	Kryst. Smp. 160—64°
4	Äther	60	50	Öl
5	Äther-Aceton 1:1	60	125	Braunes Öl

Die vereinigten Fraktionen 1—3 wurden erneut chromatographisch gereinigt. Die Benzol- und Benzol-Äther-Fraktionen waren krystallisiert. Sie schmolzen unscharf zwischen 140 und 160°. Durch Krystallisation aus verdünntem Aceton und anschliessende Sublimation im Hochvakuum wurde ein Präparat vom Smp. 158,5—160° erhalten.

3,740 mg Subst. gaben 10,466 mg CO₂ und 3,093 mg H₂O

C₂₂H₃₂O₃ Ber. C 76,70 H 9,36%
 Gef. „ 76,37 „ 9,25%

[α]_D = +80,3° (c = 0,827 in Dioxan)

Das U.V.-Absorptionsspektrum wies bei 240 mμ ein ausgeprägtes Maximum (log ε = 4,2) auf.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *Hs. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

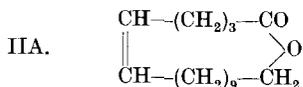
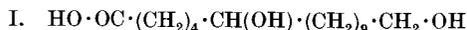
117. Recherches sur l'ambrettolide et ses isomères. III¹).

Synthèse de l'acide dioxy-7,16-hexadécanoïque

par **Charles Collaud**.

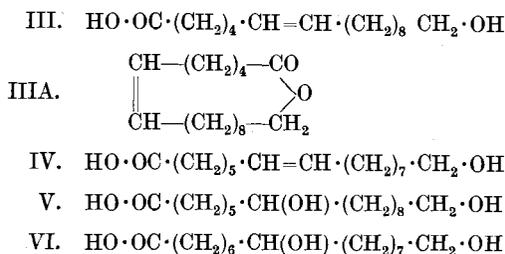
(13 V 43)

La synthèse de l'acide dioxy-6,16-hexadécanoïque (I) a été décrite dans le premier mémoire de cette série²). La déshydratation de cet acide au moyen de l'anhydride phtalique avait permis la préparation des acides Δ⁵- et Δ⁶-iso-ambrettoliques (II et III) qui avaient été lactonisés en Δ⁵- et Δ⁶-iso-ambrettolides (IIA et IIIA)¹)²).



¹) 2e Mémoire: *Helv.* **26**, 849 (1943).

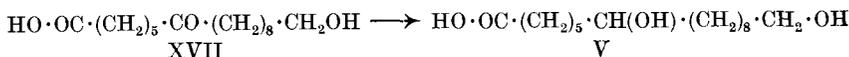
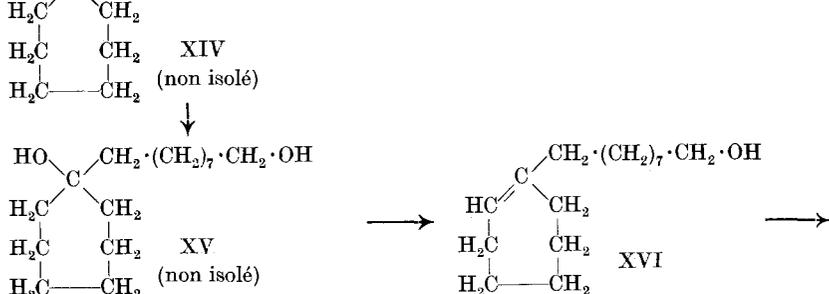
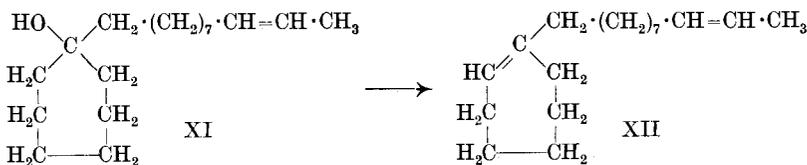
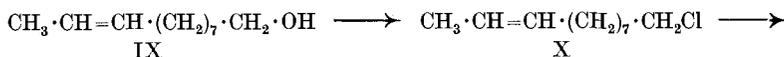
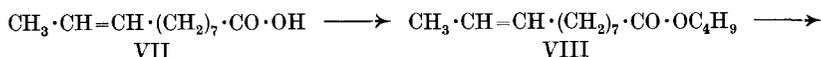
²) *Helv.* **25**, 965 (1942).



Par analogie, on peut s'attendre à ce que l'acide ambrettolique lui-même (IV) (sous l'une au moins de ses formes stéréoisomères) figure parmi les produits résultant de la déshydratation, portant sur la fonction alcool secondaire, de l'un ou l'autre des acides dioxy-7,16- et dioxy-8,16-hexadécanoïques (V et VI).

Un acide de p. de f. 83—84° devant répondre à l'une des formules V ou VI a été obtenu par *Kerschbaum*, par addition d'une molécule d'eau à la double liaison de l'acide ambrettolique¹⁾.

La synthèse de l'acide dioxy-7,16-hexadécanoïque (V) fait l'objet de ce mémoire. Son p. de f. (97—98°) montre sa non identité à l'acide de *Kerschbaum*.



¹⁾ B. 60, 902 (1927).

L'undécène-9-oate de butyle (VIII), préparé à partir de l'acide α -undécène-9-oïque (VII)¹, est réduit en undécène-9-ol-1 (IX) par le sodium et l'alcool butylique absolu; l'undécénol (IX) est transformé en chlor-1-undécène-9 (X) par la méthode de *Darzens*². L'action de l'organo-magnésien du chlorure (X) sur la cycloheptanone conduit à l'(undécène-9-yl)-1-cycloheptanol-1 (XI).

La déshydratation de l'alcool tertiaire (XI) par l'hydrogénosulfate de potassium livre un carbure $C_{18}H_{32}$ devant répondre à la formule (XII) et que l'ozonolyse transforme en un acide $C_{16}H_{28}O_5$, qui ne peut être que l'acide céto-7-hexadécanedioïque (XIII).

L'ozonation de l'alcool tertiaire (XI), suivie de coupure réductrice, conduit à l'oxy-aldéhyde (XIV) qui est hydrogéné, sans purification préalable, en diol (XV). Ce dernier constitue un liquide très visqueux dont la purification n'a pas réussi.

Il est accompagné d'une petite quantité d'un diol isomère $C_{16}H_{32}O_2$, fondant à 98—99°, ne se déshydratant pas par distillation sous pression réduite en présence d'hydrogénosulfate de potassium et qui résulte probablement d'un réarrangement moléculaire partiel du diol (XV). Son étude n'a pas été poursuivie.

Le diol (XV) est déshydraté par l'hydrogénosulfate de potassium en l'alcool non saturé (XVI) dont on ouvre le noyau cyclohepténique par ozonolyse. On atteint ainsi l'acide oxy-16-céto-7-hexadécanoïque (XVII) que l'on hydrogène finalement en acide dioxy-7,16-hexadécanoïque (V).

L'étude de la déshydratation de ce dernier acide fera l'objet d'un prochain mémoire.

Partie expérimentale.

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

α -Undécène-9-oate de butyle (VIII).

1350 gr. d'acide α -undécène-9-oïque, 2000 cm³ d'alcool butylique normal anhydre, 2000 cm³ de benzène et 10 cm³ d'acide sulfurique pur sont chargés dans un appareil en verre Pyrex muni d'un dispositif de reflux et d'un séparateur d'eau. La quantité d'eau théorique se rassemble dans le séparateur en moins de deux heures. On procède aux lavages usuels, on élimine le benzène par distillation, puis on fractionne l'ester brut:

Fraction I	135—138°/2 mm.	56 gr.	$D_{20} = 0,876$	$n_D^{20} = 1,4437$
II	138°/2 mm.	106 gr.	$D_{20} = 0,875$	$n_D^{20} = 1,4441$
III	138°/2 mm.	1472 gr.	$D_{20} = 0,875$	$n_D^{20} = 1,4441$
IV	138°/2 mm.	61 gr.	$D_{20} = 0,875$	$n_D^{20} = 1,4443$
V	138—140°/2 mm.	75 gr.	$D_{20} = 0,885$	$n_D^{20} = 1,4450$
Fraction III:	RM_D calculé	72,65	observé	72,93
	$C_{15}H_{28}O_2$ Calculé	I. A. = 0	I. E. = 233	
	Trouvé	I. A. = 1,4	I. E. = 233	

¹) *Collaud*, Helv. **26**, 1064 (1943).

²) C. r. **152**, 1314 (1911).

La saponification permet de régénérer l'acide α -undécène-9-oïque de p. de f. 3—3,5° (épreuve du mélange). Il n'y a donc pas d'isomérisation lors de l'estérification.

α -Undécène-9-ol-1 (IX).

1500 gr. d'undécène-9-oate de butyle et 25 kg. d'alcool butylique normal anhydre sont chargés dans un appareil muni d'un bon agitateur et d'un réfrigérant à reflux efficace. La solution est portée à l'ébullition, 1000 gr. de sodium sont ajoutés en 10 minutes et le reflux est poursuivi pendant une heure. On fait refroidir à 100°, ajoute 10 litres d'eau puis 10 litres de benzène, élimine la couche aqueuse par décantation, procède à deux lavages par 10 litres d'eau tiède, distille le benzène et l'alcool butylique et fractionne l'undécénol brut. La presque totalité du produit passe à 113° sous 10 mm. et les fractions sont homogènes quant à la densité et à l'indice de réfraction.

3,650 mgr. subst. ont donné 10,400 mgr. CO₂ et 4,300 mgr. H₂O
 $C_{11}H_{22}O$ Calculé C 77,56 H 13,03%
 Trouvé „ 77,71 „ 13,18%
 $D_{20} = 0,855$; $n_D^{20} = 1,4536$; RM_D calculé 54,05 observé 53,92

Phényluréthane.

P. de f. 51—52°¹⁾.

4,065 mgr. subst. ont donné 11,130 mgr. CO₂ et 3,345 mgr. H₂O
 7,860 mgr. subst. ont donné 0,353 cm³ N₂ (21,5°, 736 mm.)
 $C_{18}H_{27}O_2N$ Calculé C 74,69 H 9,40 N 4,84%
 Trouvé „ 74,67 „ 9,21 „ 5,04%

Chlor-1-undécène-9 (X).

580 gr. d'undécène-9-ol-1, 425 gr. de diméthylaniline et 850 cm³ de tétrachlorure de carbone sont agités dans un ballon refroidi par de l'eau glacée et additionnés, en 30 minutes, de 420 gr. de chlorure de thionyle. On chauffe ensuite régulièrement, en 2 à 3 heures, à l'ébullition et fait distiller à reflux jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride sulfureux (environ 2 heures). On procède, après refroidissement, à un lavage par 1000 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 %, suivi de 3 lavages par 500 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 %; on lave encore à l'eau, au carbonate de sodium à 10 % et à l'eau et on élimine le dissolvant par distillation; on prédistille ensuite rapidement le chlorure brut et on le rectifie en présence de 5 % d'acide borique.

Fraction I 78—80°/2 mm. 30 gr. $D_{20} = 0,889$ $n_D^{20} = 1,4539$
 II 80—82°/2 mm. 380 gr. $D_{20} = 0,888$ $n_D^{20} = 1,4539$
 III 82—81°/2 mm. 10 gr. $D_{20} = 0,896$ $n_D^{20} = 1,4549$

¹⁾ Le phényluréthane de l'undécène-9-ol préparé à partir de l'acide β -undécène-9-oïque (acide de *Krafft* et *Seldis*) fond à 67,5—68,5° (*Chwit, Boelsing, Hausser, Malet, Helv. 9, 1089 (1926)*).

La saponification des résidus de distillation par l'eau chaude permet de récupérer une certaine quantité d'undécénol.

La fraction II, soumise à une nouvelle rectification, se comporte comme un produit homogène.

3,800 mgr. subst. ont donné 9,735 mgr. CO₂ et 3,860 mgr. H₂O

6,660 mgr. subst. ont donné 5,130 mgr. AgCl

C ₁₁ H ₂₁ Cl	Calculé C 69,98	H 11,22	Cl 18,80%
	Trouvé „ 69,87	„ 11,36	„ 19,05%

D₂₀ = 0,888; n_D²⁰ = 1,4539; RM_D calculé 57,40 trouvé 57,50

(Undécène-9-yl)-1-cycloheptanol-1 (XI).

La solution de 400 gr. de chlor-1-undécène-9 dans 800 cm³ d'éther anhydre est ajoutée lentement, sous forte agitation, à 65 gr. de magnésium recouverts de 400 cm³ d'éther anhydre (on amorce par quelques gouttes d'iodure de méthyle). La coulée est effectuée en 2 heures; on chauffe ensuite à reflux pendant 2 heures. On refroidit par un mélange de glace et de sel et on ajoute, lentement et en agitant, une solution de 235 gr. de cycloheptanone dans 400 cm³ d'éther anhydre; on évite toute élévation de température au-dessus de 0° pendant la coulée, qui est effectuée en 2 heures. On abandonne ensuite à la température ordinaire jusqu'au lendemain, puis on coule sur de la glace, ajoute de l'acide acétique en quantité suffisante pour dissoudre le précipité magnésien, filtre, décante, lave soigneusement à l'eau, chasse l'éther et distille.

Fraction I jusqu'à 144°/0,1 mm. 191 gr.

II 144—146°/0,1 mm. 290 gr.

La fraction II apparaît homogène à la rectification et passe à 136° sous 0,06 mm.

3,845 mgr. subst. ont donné 11,450 mgr. CO₂ et 4,500 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O	Calculé C 81,12	H 12,87%
	Trouvé „ 81,22	„ 13,09%

D₂₀ = 0,902; n_D²⁰ = 1,4817; RM_D calculé 84,18 observé 84,12

n_F - n_C × 10⁴ = 98,1

(Undécène-9-yl)-1-cycloheptène-1 (XII).

5 gr. d'(undécène-9-yl)-1-cycloheptanol-1 sont distillés rapidement, sous 3 mm., en présence de 0,05 gr. d'hydrogénosulfate de potassium; le distillat est rectifié.

Fraction I 110—113°/0,1 mm. 0,6 gr. n_D²⁰ = 1,4782

II 113°/0,1 mm. 3,4 gr. n_D²⁰ = 1,4780

3,590 mgr. subst. ont donné 11,460 mgr. CO₂ et 4,120 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₂	Calculé C 87,01	H 12,99%
	Trouvé „ 87,04	„ 12,84%

D₂₀ = 0,8352; n_D²⁰ = 1,4780; RM_D calculé 82,19 observé 82,35

n_F - n_C × 10⁴ = 97,4; δ = 116,6; Mn_D calculé 365,4 observé 366,8

Acide céto-7-hexadécanedioïque-1,16 (XIII).

1 gr. d'(undécène-9-yl)-1-cycloheptène-1 est ozoné en solution dans 30 cm³ d'acétate d'éthyle à 0°; après élimination du dissolvant par distillation sous pression réduite, à la température ordinaire, on chauffe l'ozonide à reflux, pendant 2 heures, avec 30 cm³ d'eau distillée et 3 cm³ de perhydrol; après refroidissement, on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à réaction légèrement alcaline et élimine une petite quantité d'huile insoluble par extraction à l'éther. On acidifie ensuite par un peu d'acide chlorhydrique, essore, lave et sèche les cristaux. P. de f. 113—113,5°, après 3 cristallisations dans le benzène.

3,680 mgr. subst. ont donné 8,630 mgr. CO₂ et 3,095 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₂₈ O ₅	Calculé C	63,95	H	9,40%
Trouvé „	63,96	„	9,41%	

(Oxy-9-nonyl)-1-cycloheptanol-1 (XV).

224 gr. d'(undécène-9-yl)-1-cycloheptanol-1 sont dissous dans 600 cm³ d'acide acétique à 95% et ozonés à 0° jusqu'au moment où la réaction sur la solution acétique de brome devient négative. On additionne de 1500 cm³ d'éther et de 200 cm³ d'eau, d'une trace d'hydroquinone puis, en une heure et en agitant, la température étant maintenue à 35°, de 150 gr. de poudre de zinc. La fin de la réduction est contrôlée par le sulfate de vanadium(IV). On sépare l'excès de zinc par filtration, élimine l'éther et l'acide acétique par distillation sous pression réduite (sans chauffer au-dessus de 50°) et reprend l'oxy-aldéhyde brut par 2000 cm³ de benzène tiède. La solution benzénique est lavée à deux reprises par 2000 cm³ d'eau tiède, puis par 1000 cm³ d'hydrogencarbonate de sodium à 5% et enfin par 1000 cm³ d'eau. On élimine ensuite le benzène par distillation sous pression réduite.

L'aldéhyde brut est repris par 2500 cm³ d'alcool et hydrogéné, en présence de 20 gr. de nickel *Raney* à 60° sous 20 atm. La réduction est terminée en 6 heures et la quantité d'hydrogène absorbé est égale aux 80% de la valeur calculée. L'alcool étant éliminé par distillation sous pression réduite, on obtient 211 gr. de diol brut, sous forme d'une huile très visqueuse, soluble dans le benzène froid à l'exception de quelques gr. d'un produit cristallin qui est éliminé par filtration.

Diol C₁₆H₃₂O₂, isomère de l'(oxy-9-nonyl)-1-cycloheptanol-1.

Les cristaux restés insolubles dans le benzène fondent à 96—98° et à 98—99° après deux cristallisations dans le même dissolvant.

3,285 mgr. subst. ont donné 9,050 mgr. CO₂ et 3,755 mgr. H₂O

5,420 mgr. subst. ont donné 0,95 cm³ CH₄ (22°, 729 mm.)

C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Calculé C	74,92	H	12,59	H _{act.}	0,787%
Trouvé „	75,13	„	12,79	„	0,790%	

Ce diol n'est pas déshydraté par distillation sous pression réduite en présence de 1 % d'hydrogénosulfate de potassium.

(Oxy-9-nonyl)-1-cycloheptène-1 (XVI).

194 gr. d'oxy-nonyl-cycloheptanol brut sont distillés rapidement, sous 2 mm., en présence de 2 gr. d'hydrogénosulfate de potassium (bain d'huile maintenu à 200—210°). Le distillat (132 gr.) est rectifié.

Fraction I	95—134°/0,2 mm.	5,2 gr.	$n_D^{20} = 1,4724$
II	134—136°/0,2 mm.	14,6 gr.	$n_D^{20} = 1,4832$
III	136—135°/0,2 mm.	110,2 gr.	$n_D^{20} = 1,4836$

Fraction III: 4,220 mgr. subst. ont donné 12,495 mgr. CO₂ et 4,830 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₀ O	Calculé C 80,59	H 12,69%
Trouvé „	80,75	„ 12,81%

$D_{20} = 0,907$; $n_D^{20} = 1,4836$; RM_D calculé 74,94 observé 75,08
 $n_F - n_C \times 10^4 = 98,6$; $\delta = 108,7$; Mn_D calculé 352,0 observé 353,4

Phényluréthane.

P. de f. 71—72° (pentane).

3,515 mgr. subst. ont donné 9,970 mgr. CO₂ et 3,080 mgr H₂O
 8,380 mgr. subst. ont donné 0,298 cm³ N₂ (24°, 729,5 mm.)

C ₂₃ H ₃₅ O ₂ N	Calculé C 77,25	H 9,87	N 3,92%
Trouvé „	77,18	„ 9,80	„ 3,92%

Acide oxy-16-céto-7-hexadécanoïque (XVII).

100 gr. d'(oxy-9-nonyl)-1-cycloheptène-1 sont dissous dans 2500 cm³ d'acide acétique à 95 % et traités par un courant d'oxygène ozoné à 5 %, en maintenant la température entre 0 et 5°. Lorsque l'ozonation est terminée, on ajoute 1000 cm³ d'eau et 250 cm³ d'éther et chauffe à 40° pour dissoudre l'ozonide qui s'était séparé de la solution acétique en une bouillie cristalline épaisse; on introduit, en agitant, 50 gr. de poudre de zinc (en une heure environ et en maintenant la température aux environs de 40°). On filtre à chaud pour éliminer l'excès de zinc et chasse l'éther puis l'acide acétique par distillation sous pression réduite (bain-marie). On reprend par 2500 cm³ de benzène et 750 cm³ d'eau distillée, chauffe légèrement en agitant, décante et lave à deux reprises la solution benzénique par 750 cm³ d'eau tiède. Le benzène est ensuite éliminé par distillation, puis l'oxy-céto-aldéhyde brut est repris par 2500 cm³ d'alcool. On ajoute une solution de 150 gr. de nitrate d'argent dans 750 cm³ d'eau distillée puis, en une heure et en agitant, 600 cm³ de lessive de soude à 10 %; on chauffe ensuite à 40°, abandonne pendant quelques heures, sépare l'argent par filtration et élimine l'alcool par distillation. On reprend par 2000 cm³ d'eau tiède et met l'oxy-céto-acide en liberté par addition d'acide acétique; après essorage, lavage

à l'eau et dessiccation, on obtient 85 gr. d'acide brut fondant entre 89 et 91° et à 90—91° après cristallisation dans le benzène.

3,960 mgr. subst. ont donné 9,715 mgr. CO₂ et 3,680 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₀ O ₄	Calculé C	67,08	H	10,56%
Trouvé „	„	66,91	„	10,40%

Acide dioxy-7,16-hexadécanoïque (V).

80 gr. d'acide oxy-16-céto-7-hexadécanoïque sont mis en suspension dans 1500 cm³ d'eau et neutralisés au moyen de lessive de soude normale, en présence de phénolphtaléine; on rend légèrement alcalin et hydrogène à 60° sous 10 atm., en présence de 20 gr. de nickel *Raney*. La réduction est terminée en moins de deux heures et la quantité d'hydrogène absorbé est théorique. On filtre la solution chaude pour éliminer le catalyseur et met l'acide en liberté par addition d'acide acétique; on essore, lave et sèche. P. de f. 96—97° et 97—98° après cristallisation dans le benzène.

4,015 mgr. subst. ont donné 9,840 mgr. CO₂ et 4,040 mgr. H₂O

C ₁₆ H ₃₂ O ₄	Calculé C	66,61	H	11,19%
Trouvé „	„	66,84	„	11,26%

RÉSUMÉ

La synthèse de l'acide dioxy-7,16-hexadécanoïque a été effectuée à partir de l'acide α -undécène-9-oïque et de la cycloheptanone.

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

118. Recherches sur l'électrolyse avec courant ondulé. II.

Particularités observées dans la production d'ozone par électrolyse

par **E. Briner** et **A. Yalda**.

(13 V 43)

En superposant un courant alternatif sinusoïdal à un courant continu, ce qui donne un courant ondulé, il y a compensation exacte entre les quantités d'électricité positive et négative, apportées par le courant alternatif à chaque électrode pendant les deux alternances de la période. De ce fait, le rendement du courant d'une électrolyse, calculé sur le courant continu, ne devrait pas être modifié par la superposition d'un courant alternatif. Cependant, on a constaté de nombreux effets qui sont contraires à cette supposition et dont quelques-uns ont été rappelés dans le travail précédent¹⁾. Dans celui-ci on a spécialement attiré l'attention sur la forte diminution — allant

¹⁾ *E. Briner et H. Hoefler, Helv. 26, 913 (1943)*; dans ce mémoire, on trouvera aussi diverses données bibliographiques sur la question.