

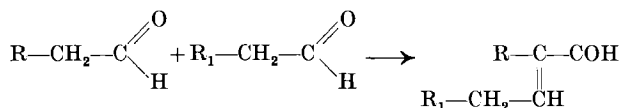
128. Sur la formation de chaînes normales dans la condensation d'aldéhydes saturés.

Synthèse du n-tridécyène-2-al et du n-pentadécadiène-2,4-al

par M. Stoll.

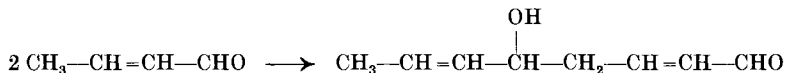
(10 V 43)¹⁾

Depuis *Lieben*²⁾ on a généralement admis que la condensation de deux aldéhydes saturés conduisait toujours à une chaîne ramifiée,



et ceci même si le reste R_1 est un atome d'hydrogène.

Par contre, on sait par les travaux de *H. S. Raper*³⁾ et *J. Smidley*⁴⁾ que les aldéhydes α, β non saturés peuvent également se condenser en formant des chaînes droites:



*G. Engelberg*⁵⁾ a prouvé que dans le cas de la condensation de l'aldéhyde cinnamique avec l'aldéhyde acétique, la condensation en chaîne droite était également possible. *R. Kuhn*⁶⁾ et ses collaborateurs, ainsi que d'autres chercheurs⁷⁾, ont fait de ces possibilités un ample usage dans le domaine de la synthèse des polyènes.

Dans le présent travail nous montrerons que ce ne sont pas seulement les aldéhydes non saturés qui peuvent, entre eux ou avec l'aldéhyde acétique, se condenser en chaîne droite, mais aussi les aldéhydes saturés avec l'aldéhyde acétique ou crotonique.

C'est ainsi que la condensation de l'undécanal avec l'aldéhyde acétique ne fournit pas seulement de l' α -éthylidène-undécanal IV mais aussi de l' α, β -tridécylnal III.

¹⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande des déposants, Maison *Firmenich & Cie*, le 15 avril 1947.

²⁾ M. **4**, 10 (1883); **22**, 289 (1901).

³⁾ Soc. **91**, 1831 (1907).

⁴⁾ Soc. **99**, 1627 (1911).

⁵⁾ Über Benzyliden-crotonaldehyd, Diss. Univ. Berlin 1914.

⁶⁾ B. **63**, 2161 (1930); B. **69**, 98 (1936); B. **70**, 1321 (1937); Helv. **12**, 461 (1929).

⁷⁾ *E. Barraclough, J. W. Batty, J. M. Heilbron and W. E. Jones*, Soc. **1939**, 1549.

Semicarbazone du	p. de f.	p. de f. du mélange
α - β -Tridécylénal	158—159°	137—141°
α -Ethylidène-undécanal .	162—163°	

Les deux aldéhydes ont une odeur très forte mais nettement différente. L'odeur du tridécylénal rappelle celle de l'aldéhyde saturé correspondant, sans être aussi grasseuse.

Le fait que deux aldéhydes saturés, de même que deux aldéhydes non saturés¹⁾, puissent se condenser en chaîne normale nous a conduit à rechercher si la même possibilité existait aussi entre un aldéhyde saturé et un aldéhyde non saturé, soit par exemple entre l'aldéhyde tridécylénique et l'aldéhyde acétique ou encore entre l'aldéhyde undécyclique et l'aldéhyde crotonique. Pour essayer la première de ces deux condensations, dont la réalisation nous semblait hors de doute étant donnés les travaux de *G. Engelberg* (l. c.), nous avons d'abord cherché à préparer le tridécylénal à partir de l'acide α, β -tridécylénique, selon la méthode de *von Braun*²⁾. Mais au lieu d'obtenir l'aldéhyde non saturé recherché, nous ne fûmes pas peu étonnés de trouver à deux reprises l'aldéhyde saturé, c'est-à-dire le tridécanal.

Comme il existe d'autres méthodes excellentes³⁾ pour préparer le tridécylénal, nous ne nous sommes pas attardé à rechercher d'où provenait cet insuccès. Nous nous sommes contenté de constater que la méthode de *von Braun* était capricieuse.

La condensation du tridécylénal avec de l'aldéhyde acétique fut tentée d'après la technique de *Kuhn, Badstübner* et *Grundmann*⁴⁾. Mais comme l'aldéhyde acétique se condense fortement avec lui-même, et que tous les produits de condensation sont susceptibles de se condenser à leur tour, et de différentes manières⁵⁾, avec le tridécylénal, on obtient un nombre de produits de réaction tel, qu'il est pratiquement presque impossible de les séparer convenablement⁶⁾; nous avons donc abandonné cette condensation.

La condensation entre l'aldéhyde undécyclique et l'aldéhyde crotonique, par contre, nous a permis de mettre en évidence les deux possibilités de condensation par la séparation des deux isomères de position et par l'identification du produit à chaîne droite.

¹⁾ Voir *Raper* et *Smidley* l. c.

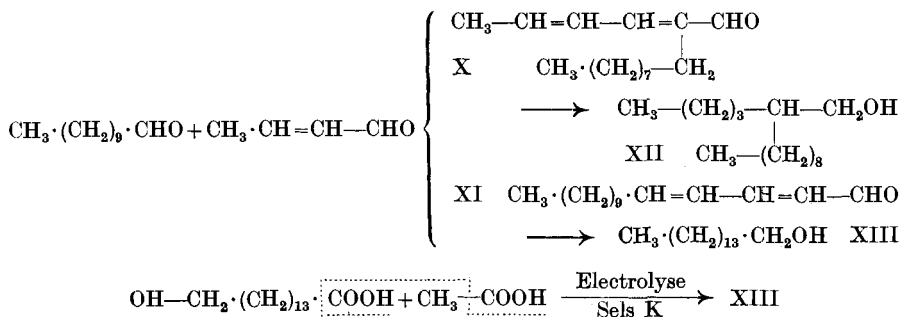
²⁾ B. **67**, 273 (1934).

³⁾ Voir p. ex. la méthode de *Delaby* et *Allègre*, C. r. **152**, 1467 (1931).

⁴⁾ B. **69**, 98 (1936). La préparation des aldols ne mène qu'à des résines.

⁵⁾ Ceci la distingue de la condensation du citral avec l'ald. acétique, qu'on peut réaliser avec un rendement de 30% (selon nos propres essais, de 15 à 20%) de la théorie. *Kuhn*, l. c.

⁶⁾ Nous avons juste pu constater à l'aide d'une semicarbazone que le pentadécadiénal se formait effectivement dans cette condensation.



La condensation a de nouveau été effectuée d'après la technique de *Kuhn* (l. c.). Les points d'ébullition des différents produits de réaction sont suffisamment éloignés les uns des autres pour permettre un fractionnement efficace. Malgré cela, la fraction principale contient toujours des produits contenant davantage d'oxygène que le pentadécadienal. Pour enlever ces produits fortement oxygénés, il est indispensable de chromatographier la fraction. On obtient alors un mélange tout à fait pur des deux isomères X et XI. Leur séparation peut de nouveau être réalisée par un traitement à l'hydrogénosulfite, mais non sans grosse perte de produit.

La constitution du pentadécadienal a été établie en transformant l'aldéhyde XI par réduction catalytique en un alcool saturé, le pentadécanol (XIII). Ce dernier a été synthétisé par une électrolyse mixte à partir de l'acide ω -oxy-pentadécyclique et de l'acide acétique.

Par réduction catalytique du mélange des deux isomères, on peut évaluer le pourcentage de produit à chaîne normale; en effet, seul l'alcool à chaîne normale cristallise à 0° et il peut ainsi être séparé de l'isomère par filtration. Nous avons pu estimer de cette façon que le mélange contenait au moins 20% de pentadécadienal.

Cet aldéhyde a une odeur balsamique, rappelant légèrement celle du sapin. Ceci est assez intéressant, vu que *H. Wienhaus*¹⁾ a trouvé dans la térébenthine du sapin blanc un aldéhyde isomère à chaîne normale également et auquel il attribue la fine odeur de l'essence.

Partie expérimentale.

1. Condensation de l'aldéhyde acétique avec l'undécanal (I et II).

(Expérience faite par *A. Rouvé*.)

113,5 gr. d'une solution à 75% d'undécanal dans de l'alcool ($\frac{1}{2}$ mol) sont mélangés à une solution de 125,3 gr. d'aldéhyde acétique dans 1750 gr. d'éther sulfurique absolu. Le mélange est refroidi à -4° en agitant fortement. Le p_H de la solution était entre 3,2 et 3,4. En ajoutant 0,4 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé, on élève le p_H à 5,2 et la température monte à -2°. Si l'on ajoute encore 0,8 gr. d'amidure de sodium, le p_H monte à 11,6 et la température à +18°, le refroidissement extérieur étant interrompu pendant la hausse de la température. On agite encore 6 heures à température

¹⁾ Z. angew. Ch. 49, 760 (1936); B. 75, 1838 (1942).

ordinaire, puis on ajoute 250 cm³ d'eau. La solution étherée est ensuite lavée à l'eau jusqu'à neutralité complète. Après séchage sur du sulfate de sodium, on distille l'éther et on recueille finalement 117,1 gr. de produit de condensation brut. Celui-ci peut être employé directement pour la déshydratation. Pour le purifier, on le distille à la vapeur d'eau. Avec 1 litre d'eau, on enlève 37 gr. d'un mélange d'acétaldol et d'undécanal non condensé. Les produits non entraînés à la vapeur d'eau sont extraits à l'éther. Il reste finalement 79,5 gr. d'une huile visqueuse et presque incolore. Par distillation sous une pression de 0,02 mm, on la sépare en trois fractions, comme suit:

- 1) 75—105° 12 gr. 2) 110—113° 49 gr. 3) 125—175° 6,9 gr.

La fraction 2 est redistillée:

- 1) 85—108° 7 gr. 2) 108—111° 22 gr. 3) 110—113° 16 gr. 4) 111—118° 3 gr.

Les fractions 2 et 3 ont été analysées:

2) 0,1336 gr. de subst. ont donné 0,3566 gr. CO₂ et 0,1462 gr. H₂O

3) 0,1105 gr. de subst. ont donné 0,2959 gr. CO₂ et 0,1210 gr. H₂O

C₁₃H₂₆O₂ Calculé C 72,9 H 12,2 %

(II ?) Trouvé ,, 72,8 ,, 12,25%

(I ?) Trouvé ,, 73,03 ,, 12,26%

2) (II ?) $d_4^{21,4} = 0,9109$; $n_D^{21} = 1,4574$; RM_D Calculée C₁₃H₂₆O₂ 63,77

Trouvée 64,03

3) (I ?) $d_4^{20,5} = 0,9299$; $n_D^{20,5} = 1,4628$; RM_D Calculée C₁₃H₂₆O₂ 63,76

Trouvée 63,36

La fraction 2 est un liquide épais, tandis que la fraction 3 cristallise en partie après 2 jours. L'indice d'acidité est au-dessous de 3 pour les deux aldols.

2. Déshydratation du mélange d'aldols (Formules III et IV).

258 gr. d'aldol brut, provenant de 167 gr. d'undécanal, sont refroidis à -8° et mélangés à 200 gr. de diméthylaniline et 130 gr. de chlorure d'acétyle. Pendant la nuit, la masse est complètement solidifiée. Après traitement approprié, on chauffe le produit de réaction avec 10 gr. de poudre de cuivre pendant 1 heure à 150° (Température intérieure). On reprend ensuite le produit dans l'éther et on le lave jusqu'à neutralité. Le rendement en produit brut est d'environ 190 gr. Par deux distillations successives, on sépare une fraction de cœur de 68,6 gr. qui passe entre 97 et 101° sous 0,2 mm de pression.

Mélange III et IV $d_4^{20} = 0,8517$; $n_D^{20} = 1,4586$.

0,1308 gr. de subst. ont donné 0,3803 gr. CO₂ et 0,1445 gr. H₂O

C₁₃H₂₄O Calculé C 79,6 H 12,2%

Trouvé ,, 79,3 ,, 12,37%

Le rendement en produit de condensation mesuré par rapport à l'undécanal employé est au moins 41% du rendement théorique.

3. Séparation de l' α,β -tridécylnal (III) de son isomère, l' α -éthylidène-undécanal (IV).

50 gr. du mélange des deux isomères sont agités avec 150 cm³ d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 40%, additionnée de 5 cm³ d'alcool. On filtre le produit sur une «nutsche» et on le lave soigneusement à l'éther sulfurique. Dans le filtrat on récupère 42,5 gr. du mélange n'ayant pas réagi avec l'hydrogénosulfite. Un second traitement ne produit plus qu'une faible trace de la combinaison hydrogénosulfitique.

a) Produit combiné à l'hydrogénosulfite de sodium (III).

On traite la combinaison avec de la soude à 10% en présence d'éther sulfurique et dans une atmosphère d'azote. On recueille 5,1 gr. d'huile. Après 2 distillations sous une pression de 0,28 mm on peut séparer une fraction de cœur passant entre 106 et 108°.

$d_4^{19,6} = 0,8476$ $n_D^{19,5} = 1,4582$

RM_D calculée pour C₁₃H₂₄O $|\bar{I}$ 61,78, trouvée 63,13; $E\Sigma + 0,69$

0,1210 gr. de subst. ont donné 0,3522 gr. CO₂ et 0,1337 gr. H₂O

(III) C₁₃H₂₄O Calculé C 79,6 H 12,2 %

Trouvé ,, 79,36 ,, 12,37%

Amide: P. de f. 97—98°.

3,321 mgr. de subst. ont donné 8,57 mgr. CO₂ et 3,70 mg H₂O

3,330 mgr. de subst. ont donné 0,245 cm³ N₂ (20°, 724 mm.)

C₁₀H₂₁ON Calculé C 70,2 H 12,3 N 8,2%

Trouvé ,, 70,38 ,, 12,18 ,, 8,16%

Réduction (IX):

5 gr. de l'éthylène-undécanal (IV) sont réduits par catalyse sur du noir de platine, ou de préférence sur du noir de palladium, en solution alcoolique. Les 97% des deux molécules d'hydrogène de la théorie ont été fixés. L'alcool correspondant, le 3-dodécylcarbinol (IX), distille de 135 à 140° sous 12 mm. de pression.

$$d_4^{20} = 0,8404; n_D^{20} = 1,4445$$

0,1193 gr. de subst. ont donné 0,3402 gr. CO₂ et 0,1491 gr. H₂O

(IX) C₁₃H₂₈O Calculé C 78,0 H 14,0%

Trouvé ,, 77,78 ,, 13,98%

Semicarbazone du pyruviate: P. de f. 84—85°.

3,132 mgr. de subst. ont donné 7,16 mgr. CO₂ et 2,65 mgr. H₂O

3,812 mgr. de subst. ont donné 0,461 cm³ N₂ (19°, 768 mm.)

C₁₇H₃₃O₃N₃ Calculé C 62,4 H 10,1 N 12,8 %

Trouvé ,, 62,36 ,, 9,47 ,, 13,31%

4. *Réduction de l'acide α,β -tridécylnique d'après la méthode de v. Braun¹⁾.*

L'acide de départ a été préparé par la méthode de *Döbner*, de la même façon que les acides homologues utilisés par *v. Braun* dans ses recherches. Il distillait très bien entre 137 et 141° sous 0,2 mm. de pression. Son p. de f. était de 35 à 36°. Cet acide était identique à l'acide obtenu par oxydation de l' α,β -tridécylnal (III) avec l'oxyde d'argent. Son chlorure d'acide, obtenu par traitement au chlorure de thionyle distillait entre 149—153° sous 13 mm. de pression.

7,180 mgr. de subst. ont donné 4,27 mgr. AgCl

C₁₃H₂₃OCl Calculé Cl 15,4 Trouvé Cl 14,7%

Le toluide a été préparé par introduction du chlorure d'acide dans une solution d'o-toluidine dans de l'éther sulfurique, en refroidissant et agitant énergiquement. Le toluide, cristallisé dans l'éther, fondait entre 85 et 87°. Pour la préparation du chlorure d'imide, nous avons rigoureusement suivi les indications de *v. Braun*. Ce corps a l'aspect du miel clair et son odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine.

La préparation du chromo-acétate ainsi que la réduction du chlorure d'imide par le chlorure de chrome(II) ont été faites selon les prescriptions de *v. Braun* et nous avons pu vérifier les observations que cet auteur indiquait comme caractéristiques de la méthode. Par contre le résultat était nettement différent. Nous avons obtenu, à partir de 80 gr. de chlorure d'imide, 9,2 gr. de produit distillable à la vapeur d'eau. La majeure partie de ce produit distillait sous 10 mm. de pression entre 125 et 128°.

$$d_4^{18} = 0,8356; n_D^{18} = 1,4384$$

0,0933 gr. de subst. ont donné 0,2679 gr. CO₂ et 0,1097 gr. H₂O

C₁₃H₂₈O Calculé C 78,8 H 13,1 %

Trouvé ,, 78,3 ,, 13,16%

Semicarbazone: P. de f. 113—114°.

0,1100 gr. de subst. ont donné 0,2644 gr. CO₂ et 0,1135 gr. H₂O

C₁₄H₂₉ON₃ Calculé C 65,85 H 11,48%

Trouvé ,, 65,55 ,, 11,54%

Ce produit est identique à l'aldéhyde tridécylique. L'aldéhyde non saturé ne s'était donc pas formé en quantité suffisamment grande pour être décelé. L'essai a été répété une seconde fois avec exactement le même résultat.

¹⁾ B. 67, 273 (1934).

5. Condensation de l'undécanal avec l'aldéhyde crotonique.

400 gr. d'aldéhyde crotonique fraîchement distillé sont mélangés avec 214 gr. d'undécanal également fraîchement préparé à partir de sa combinaison hydrogénosulfurique. A ce mélange, on ajoute à froid 8,5 gr. d'acétate de pipéridine préparé à partir de 4 gr. de pipéridine et 4,5 gr. d'acide acétique. Le mélange est porté à faible ébullition pendant 30 minutes, puis dissous dans 2 litres d'éther sulfurique. On enlève par filtration 2 gr. de flocons insolubles. La solution est ensuite lavée 5 fois dans un litre d'eau, séchée sur du chlorure de calcium et distillée. Après distillation de l'éther, il passe environ 170 gr. d'aldéhyde crotonique. Les 445 gr. de résidus sont fractionnés dans le vide dans une colonne de *Schulemann*. On recueille une fraction de tête de 66 gr. passant entre 30 et 106°, sous 35 à 14 mm. de pression. Puis vient une première fraction de cœur de 118 gr. passant entre 70 et 80° sous 0,2 mm. de pression. Elle est formée presque entièrement d'undécanal qui ne s'était pas condensé. Après une fraction intermédiaire de 17 gr. on recueille une seconde fraction de cœur de 47 gr. qui distille de 128 à 146° sous 0,2 mm. de pression. Cette fraction contient le produit de condensation cherché. Par une seconde distillation fractionnée sous 0,15 mm. de pression, on parvient à isoler 19,8 gr. d'une fraction qui distille entre 120 et 130°.

Nous avons essayé de continuer la purification par distillation fractionnée, mais nous ne sommes pas arrivé à isoler un corps dont l'analyse correspondît au produit de condensation cherché, comme le montre l'analyse suivante:

$C_{15}H_{26}O$	Calculé C 81,00	H 11,7%
	Trouvé ,, 78,3	,, 11,46%

Les produits contenaient toujours passablement trop d'oxygène, malgré le maintien rigoureux d'une atmosphère d'azote.

Par contre l'analyse chromatographique nous a permis d'arriver rapidement à une purification complète du produit de condensation.

19,8 gr. du produit 2 fois distillé ont été dissous dans 200 cm³ d'éther de pétrole (30 à 50°) et introduits dans une colonne contenant de l'oxyde d'aluminium. Ce dernier a été fraîchement activé par de l'acide chlorhydrique et possédait à la fin des lavages à l'eau un p_H de 5,4.

Il se forma immédiatement une zone jaune de 4 cm. environ. Le chromatogramme fut développé avec de l'éther de pétrole léger. Quant la limite inférieure de la zone jaune fut arrivée au bas de la colonne, on sépara la première fraction. Puis on développa le chromatogramme jusqu'à ce que la zone jaune ait aussi disparu et passé dans la seconde fraction. Finalement la colonne fut extraite par l'éther sulfurique et on recueillit ainsi la troisième fraction. 4,4 gr., soit 22% du produit initial, sont restés adsorbés.

Par distillation du dissolvant on retira 11 gr. de la première fraction, 2,1 gr. de la seconde et 1,9 gr. de la troisième.

En distillant la première fraction du chromatogramme dans un vide de 0,12 mm., on parvint à en tirer 7,85 gr. d'une fraction de cœur qui passait entre 106 et 112°.

$$d_4^{23,7} = 0,8660; \quad n_D^{24} = 1,4961$$

0,1234 gr. de subst.	ont donné 0,3660 gr. CO ₂	et 0,1295 gr. H ₂ O
(X et XI) $C_{15}H_{26}O$	Calculé C 81,0	H 11,6 %
	Trouvé ,, 80,89	,, 11,74%

Semicarbazone: La fraction de cœur donne rapidement une semicarbazone qui est toutefois difficile à purifier jusqu'au p. de f. constant. La fraction de tête ne donne que très lentement et en très petite quantité une semicarbazone impure. Par contre la fraction de queue, distillant sous 0,12 mm. de pression de 112–120°, donne facilement et entièrement une semicarbazone formant de belles paillettes brillantes, d'une couleur crème pâle et fondant après 8 cristallisations dans l'alcool à 186–186,3°.

3,747 mgr. de subst. ont donné 9,45 mgr. CO₂ et 3,57 mgr. H₂O
5,43; 2,040 mgr. de subst. ont donné 0,605; 0,264 cm³ N₂ (22°, 728 mm.; 24°, 726 mm.)

La seconde analyse d'azote a été faite par M. *Furter* à Zurich par une combustion très énergique.

(XI) $C_{16}H_{29}ON_3$	Calculé C 68,8	H 10,4	N 15,1%
	Trouvé ,, 68,77	,, 10,66	,, 12,06; 14,21%

Si l'on mélange cette semicarbazone à celle du pentadécadiénal, le p. de f. du mélange ne subit aucun abaissement.

Il semblerait donc que seul le produit de condensation à chaîne normale soit capable de former une semicarbazone cristallisée. Malheureusement ici encore l'aldéhyde ne peut pas être régénéré de la semicarbazone.

La seconde fraction du chromatogramme distille de (100) 106 à 110° sous 0,12 mm. de pression et possède une couleur jaune. La troisième fraction distille encore plus bas, c.-à-d. de 102 à 104° sous 0,12 mm. de pression. Elle est presque incolore et beaucoup plus lourde que la première fraction: $d_4^{25} = 0,8764$.

0,1083; 0,1104 gr. de subst. ont donné 0,3050; 0,3097 gr. CO_2 et 0,1001; 0,1097 gr. H_2O			
	Aldol $C_{15}H_{28}O_2$	Calculé C 75,0	H 11,7%
	Aldol $C_{12}H_{16}O_2$	Calculé ,, 75,0	,, 8,3%
		Trouvé ,, 76,8; 76,5	,, 10,34; 11,13%

Par chromatographie on arrive donc à séparer complètement ces produits contenant beaucoup d'oxygène, des produits de condensation cherchés.

6. Séparation du pentadécadiénal de l' α -nonyl-hexadiénal (X et XI).

17 gr. du mélange des deux aldéhydes, purifié par chromatographie, furent distillés dans un vide de 0,18 mm:

- 1) 95—107° 2 gr. 2) 109—118° 7 gr. 3) 118—124° 1 gr. R. 1 gr.

5,8 gr. de la fraction 2 sont agités avec 21 gr. d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 36%, à température ordinaire. Après une heure, on précipite avec 5 cm³ d'alcool et on laisse reposer pendant une nuit, à 0°. On obtient une émulsion blanche qu'on filtre pendant 5 jours sur une «nutsche» dans un faible vide. La combinaison est soigneusement lavée à l'éther. Il ne reste sur le filtre qu'une masse blanche et collante, en très petite quantité. On la dissout dans la soude à 10% et en présence d'éther. On arrive finalement à séparer 0,2 gr. d'huile qui donne une semicarbazone fondant à 182—184°.

Le filtrat est extrait à l'éther. On en recueille 2 gr.; 3,6 gr. de produit ont donc été transformés en acide sulfonique soluble, provoquant ainsi la forte émulsion. Le produit qui n'a pas réagi est distillé sous 0,2 mm. de pression. La fraction de cœur passe entre 112 et 114°.

0,1094 gr. de subst. ont donné 0,3227 gr. CO_2 et 0,1148 gr. H_2O

(X) $C_{15}H_{26}O$	Calculé C 81,0	H 11,7 %
	Trouvé ,, 80,42	,, 11,74%

$d_4^{17,6} = 0,8756$; $n_D^{18} = 1,4961$; RM_D calculée pour $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt{2}$ 70,54
trouvée 74,09

$ME_D + 3,55$ $E\Sigma_D + 1,6$

La fraction 3 est également traitée avec 3 cm³ de solution hydrogénosulfitique. La combinaison se fait rapidement, mais elle est aussi gluante. On la sèche sur des assiettes poreuses, puis on la lave soigneusement à l'éther. Après décomposition au moyen d'une solution de soude à 10%, on obtient 0,2 gr. d'une huile presque incolore. Sous 0,25 mm. de pression, elle distille entre 120 et 126° (0,13 gr.). Elle a une odeur un peu balsamique.

5,151 mgr. de subst. ont donné 15,21 mgr. CO_2 et 5,28 mgr. H_2O

(XI) $C_{15}H_{26}O$	Calculé C 81,0	H 11,7 %
	Trouvé ,, 80,52	,, 11,47%

$d_4^{18,6} = 0,8674$; $n_D^{18,8} = 1,5001$; RM_D $C_{15}H_{26}O$ $\sqrt{2}$ calculée 70,54
trouvée 75,29

$ME + 4,75$ $E\Sigma_D + 2,14$

La semicarbazone fond à 186—188°.

Réduction catalytique (XIII): 0,1 gr. de substance est réduit avec du nickel en solution alcoolique. Absorption à 20° = 32 cm³; calculé 30 cm³. Après filtration et distillation du dissolvant, on recueille 0,1 gr. d'un produit cristallisé fondant brut entre 38 et 40°. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient de jolies paillettes fondant net à 45—46° et ne montrant aucun abaissement du p. de f. lorsqu'on les mélange avec du pentadécaneol (fondant à 44—45°).

7. Synthèse du pentadécaneol (XII).

10 gr. d'acide 15-oxy-pentadécylique sont dissous à chaud dans 30 gr. d'acide acétique et 30 gr. d'alcool méthylique. Le mélange est ensuite neutralisé partiellement avec une solution de 0,6 gr. de sodium dans 100 cm³ d'alcool méthylique absolu. Puis on électrolyse cette solution entre deux électrodes de platine¹⁾ en la maintenant toujours en ébullition et légèrement acide. Après avoir fait passer 15 ampère-heures, on rend la solution fortement alcaline et on saponifie pendant 2 heures. On distille ensuite l'alcool aussi bien que possible et on extrait les parties neutres au benzène, en laissant environ 7 gr. d'oxyacide non transformé sous forme de sels insolubles. Après évaporation du benzène, on recueille 2 gr. de produit distillant sous 0,35 mm. de pression entre 122 et 125°. Cristallisé dans l'alcool, le produit fond à 44—45°.

0,1430 gr. de subst. ont donné 0,4131 gr. CO₂ et 0,1800 gr. H₂O

(XIII) C ₁₅ H ₃₂ O	Calculé C	79,0	H	14,0	%
	Trouvé	78,79		14,09	%

La semicarbazone de l'ester pyruvique fond à 139—140,5°.

8. Estimation de la proportion de pentadécadiénal contenue dans le mélange des isomères.

Comme la séparation des deux isomères par l'hydrogénosulfite est toujours accompagnée d'une grande perte de produit, nous avons réduit le mélange des deux aldéhydes non saturés en un mélange d'alcools saturés dont il était relativement facile de séparer le composé à chaîne normale par filtration à 0°. La réduction a été faite sur 4,8 gr. de produit en solution alcoolique, en présence de nickel à température ordinaire. 1490 cm³ d'hydrogène ont été absorbés (28°/842 mm.), soit 104% de la quantité théorique nécessaire à la réduction de deux doubles-liaisons et d'un groupe d'aldéhyde. Par une distillation fractionnée sous 0,15 mm. de pression, le produit de la réduction a été séparé dans les fractions suivantes:

1) (115) 120—121° 1,4 gr. 2) 118—121° 1,6 gr. 3) 121—127° 1,8 gr.

La fraction 3) cristallise et fond ensuite à 23°. A 0° la première fraction contient quelques cristaux; la deuxième est passablement cristallisée et la troisième entièrement solide. Par filtration à 0°, on arrive à séparer 1,3 gr. d'un produit qui fond à partir de 28°. Cristallisé dans l'alcool et l'eau, ce produit forme de belles paillettes brillantes, fondant à 44—45°.

0,024 gr. de subst. ont donné 0,2665 gr. CO₂ et 0,1161 gr. H₂O

C ₁₅ H ₃₂ O	Calculé C	79,0	H	14,0%
	Trouvé	78,65		14,06%
	d ₄ ^{22,4}	= 0,8364	d _D ^{21,5}	= 1,4471

La semicarbazone de l'ester pyruvique fond à 140—141° et est identique au même dérivé de l'alcool pentadécylique préparé par électrolyse.

On peut donc affirmer que l'aldéhyde à chaîne normale forme au moins 20% du mélange des deux isomères.

Genève, Laboratoire de la Maison *Chuit, Naef & Cie.*
Firmenich & Cie. Sucers.

¹⁾ Appareillage, voir *Karrer et Stoll*, *Helv.* **14**, 1191 (1931).