

226. Synthèse de produits macrocycliques à odeur musquée.(3ème communication¹⁾)**Sur les acyloïnes cycliques²⁾**

par M. Stoll et A. Rouvé.

(27 V 47)³⁾

Dans un travail précédent⁴⁾, nous avons décrit une méthode de préparation des acyloïnes macrocycliques qui donne d'excellents rendements. Ces acyloïnes étant facilement transformables⁵⁾ en cyclopolyméthylène-cétones, elles sont devenues d'une très grande importance pour la chimie macrocyclique et représentent aujourd'hui la meilleure voie de synthèse des cyclopolyméthylène-cétones. Nous avons donc étendu nos recherches à toute la série des acyloïnes cycliques de 9 à 18 atomes de carbone dans le cycle. Nous avons également commencé l'étude des acyloïnes méthylées.

Préparation.

Les acyloïnes ont été préparées selon la méthode décrite précédemment⁴⁾ (voir aussi partie expérimentale). Contrairement à toutes les autres méthodes de préparation de substances macrocycliques par cyclisation directe, la préparation des cycloacyloïnes ne nécessite ni l'emploi de *grandes* dilutions, ni une introduction très lente du produit initial. Les rendements atteignent jusqu'à 85% du rendement théorique. La cyclodécanoïne elle-même peut facilement être préparée avec un rendement de 30 à 40% du rendement théorique, soit environ 100 fois plus facilement que la cyclodécanone préparée selon d'autres procédés⁶⁾ et en dilutions extrêmes. Le minimum d'accessibilité rencontré généralement dans la préparation du cycle décanique⁷⁾ se trouve ainsi fortement effacé et l'on pourrait en déduire que notre explication de ce minimum par une résistance stérique provoquée pendant la cyclisation par une sorte de limitation de l'espace intracyclique⁸⁾, est erronée. Tel n'est toutefois pas le cas. D'une part, la très grande vitesse de la réaction monomoléculaire mise en évidence par l'absence d'obligation de travailler en grande dilution⁷⁾ masque

¹⁾ 2ème communication, Helv. **30**, 1815 (1947).

²⁾ Voir Helv. **30**, 1741 (1947) note ²⁾.

³⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *Firmenich & Cie*, le 3 sept. 1947.

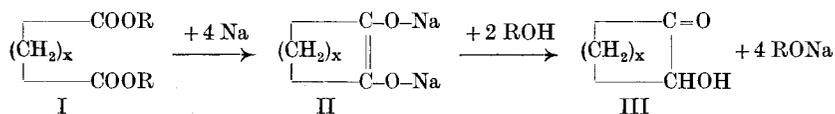
⁴⁾ Helv. **30**, 1815 (1947). ⁵⁾ Voir un prochain travail.

⁶⁾ *K. Ziegler*, B. **67**, Abt. A., 139 (1934).

⁷⁾ *Stoll et Rouvé*, Helv. **17**, 1283 (1934), points 1 et 2.

⁸⁾ *Stoll et Stoll-Comte*, Helv. **13**, 1190 (1930). Au sujet de l'idée des sphères de *van der Waal*, voir *Craig*, Soc. **1946**, 537.

facilement le minimum d'accessibilité. En travaillant en des concentrations plus élevées, on peut le faire ressortir aisément¹⁾. D'autre part, il ne faut pas perdre de vue que la cyclisation acyloïnique passe d'abord par un cycle non saturé II, dont deux atomes de carbone ne portent pas d'atomes d'hydrogène. Nous nous trouvons donc ici dans des conditions analogues à celles que *K. Ziegler* et ses collaborateurs²⁾ avaient rencontrées dans la cyclisation de l' ω -bromohexylène-monoéther du pyrocatechol. Cet hétérocycle décannique, qui contient, outre les 2 atomes de carbone sans hydrogène du noyau benzénique, 2 atomes d'oxygène, se prépare avec un rendement encore plus élevé, soit 90%.



Des conditions semblables ont été trouvées par *Scott*³⁾ dans la série des cyclométhyl-polysiloxanes. L'accessibilité des cycles moyens (8 à 11 chaînons) semble donc bien être en relation avec le rapport entre l'espace intracyclique et le nombre d'atomes d'hydrogène qui doivent y prendre place. L'extrême difficulté rencontrée dans la réduction de la sébaçoïne en glycol correspondant confirme cette thèse.

Points de fusion.

Le graphique des p. de f. des cycloacyloïnes (fig. 1) donne une image assez semblable à celui des cyclopolyméthylène-cétones⁴⁾. Jusqu'à la cyclopentadécanolone on trouve une forte oscillation entre les p. de f. des cycles à nombre de chaînons pair et impair. Par suite d'une certaine autoxydation (voir plus loin) les produits non fraîchement cristallisés ont souvent un p. de f. peu net.

Densité.

Le graphique des densités (fig. 1) se rapporte aux densités à 55° C. Nous avons choisi cette température moyenne parce qu'elle demandait relativement peu de corrections. Pour effectuer ces dernières, nous avons pris un coefficient de dilatation qui variait de 0,0009 à 0,0005 par 1° C de la sébaçoïne à la cyclo-octadécanoïne. L'allure générale de la courbe est semblable à celle de la courbe des lactones⁵⁾, dont les acyloïnes sont des isomères, mais les densités des

¹⁾ Une certaine dilution modérée est précisément encore nécessaire pour les cyclisations stériquement gênées. Voir préparation de la cyclononanolone et de la cyclodécanolone.

²⁾ A. 528, 162 (1937).

³⁾ Donald W. Scott, Am. Soc. 68, 2294 (1946).

⁴⁾ Ruzicka, Stoll, Huyser et Boekenogen, Helv. 13, 1155 (1930).

⁵⁾ Ruzicka et collab., l. c.

acyloïnes sont plus élevées que celles des lactones. Nous avons également inscrit dans le graphique la courbe des densités calculées selon la formule

$$D_4^{55} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{P.M.}{M_D} \quad (\text{Voir section suivante}).$$

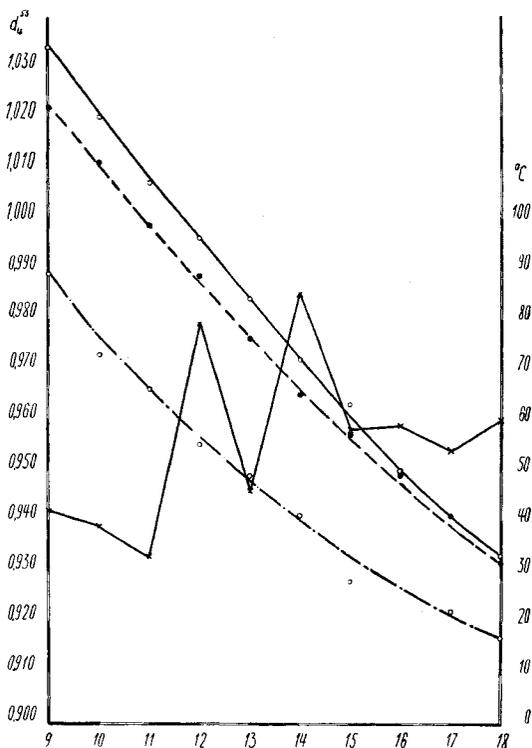


Fig. 1.

- densités des cyclanolones à 55° C.
- - ● - - - ● - - densités à 55° calculées d'après la formule $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{P.M.}{M_D}$.
- densités des lactones à 55°.
- x—x—x— points de fusion des cyclanolones.

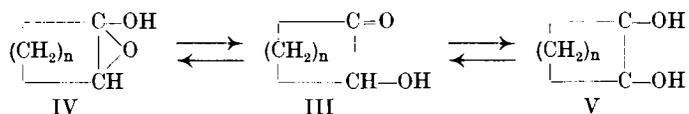
Réfraction moléculaire M_D .

Tautomérisme et structure des cycloacyloïnes.

Les réfractions ont été déterminées avec le réfractomètre d'Abbé à des températures aussi proches que possible de celles observées pour la détermination des densités. Pour calculer les réfractions moléculaires, nous avons corrigé les densités comme indiqué ci-dessus. Les valeurs des réfractions citées dans le Tableau I ont été calculées à partir des valeurs expérimentales en utilisant le coefficient de 0,00035

par 1° C, déterminé avec la cyclononanolone. Ce coefficient est identique à celui utilisé précédemment par *Ruzicka* et ses collaborateurs pour les autres produits macrocycliques¹⁾. La dispersion est la même pour toutes les grandeurs de cycles étudiées; $n_F - n_C = 0,0084$. Pour les cyclanones elle est de 0,00825.

Théoriquement, les acyloïnes peuvent exister sous 3 formes tautomères.



Pour la cyclopentanolone ($n = 3$) *Godchot* et *Taboury*²⁾ ont admis la forme III, de même que *Bouveault* et *Cheseau*³⁾, et plus tard *Kötz* et ses collaborateurs⁴⁾, pour la cyclohexanolone, produit bien cristallisé et fondant net à 113° ($n = 4$). *Hansley*⁵⁾ a admis pour les termes $n > 9$ la forme V ou encore un mélange des formes III et V. Toutefois, ses conclusions ayant été basées sur des substances cireuses et non définies, elles doivent être considérées comme de pures spéculations. La forme IV n'a été trouvée que dans le cas de quelques acyloïnes aliphatiques en solution dans l'eau⁶⁾.

Les réfractions moléculaires des cycloacyloïnes ($n = 8, 10, 11, 12, 13$) sont en moyenne de 0,14 plus élevées que les valeurs correspondantes calculées pour la forme IV d'après les tables de *Roth* et *Eisenlohr*. Par rapport à celles calculées pour la forme III, elles accusent par contre une différence de 0,44 en moins; par rapport à celles de la forme V, une différence de 1,46 en moins. Or, si nous faisons le même calcul pour les cyclanones de 10, 11, 12, 14 et 15 chaînons⁷⁾, nous trouvons que les réfractions moléculaires sont en moyenne de 0,46 plus basses que les valeurs théoriques calculées avec les mêmes tables. L'abaissement de la M_D est donc du même ordre que pour les cycloacyloïnes de la forme III. On peut en conclure que les cycloacyloïnes sont fort probablement constituées selon la forme III⁸⁾. Aussi ne donnent-elles pas de réaction avec le FeCl_3 , ni ne décolorent-elles immédiatement une solution de brome. La forme tautomère V ne semble être possible qu'en présence d'agents énoliseurs.

Il reste à expliquer pourquoi les M_D sont parfois inférieures à leur valeur théorique. Nous supposons que c'est encore un effet de la limitation de l'espace intracyclique, car la différence s'observe

1) *Helv.* **13**, 1163 (1930).

3) *C. r.* **142**, 1086 (1906).

2) *Bl.* [4] **13**, 545 (1913).

4) *J. pr.* [2] **80**, 473 (1909); *A.* **400**, 63 (1913).

5) *U. S. P.* 2228268.

6) *Kling*, *Bl.* [3] **31**, 16 (1904); [3] **33**, 755 (1905); [3] **35**, 212 (1906).

7) D'après les valeurs du tableau 3, *Helv.* **13**, 1159 (1930).

8) Voir aussi *J. C. Speck, Jr.* et *R. W. Bost*, *J. org. Chem.* **11**, 788 (1946).

Tableau I.

Substance	Nombre de C dans le cycle	P. de f.	Oxime P. de f.	d_4^{55}	n_D^{55}	M_D		EM
						calculé ¹⁾	trouvé	
cyclononanol-1-one-2, azéloïne ²⁾ . . .	9	40—42°	117—118°	1,0340	1,4767	43,09	42,66	-0,43
cyclodécanol-1-one-2, sébaçoïne . . .	10	38—39°	100—102°	1,0200	1,4794	47,71	47,26	-0,45
cyclo-undécanol-1-one-2 ²⁾	11	30—33°	119—120°	1,0071	1,4797	52,33	51,93	-0,40
cyclododécanol-1-one-2	12	78—79°	131—131,5°	0,9959	1,4803	56,94	56,54	-0,40
cyclotridécanol-1-one-2, brassyloïne . .	13	45—46°	98—99°	0,9840	1,4786	61,56	61,04	-0,52
cyclotétradécanol-1-one-2	14	84—85°	123—124°	0,9723	1,4771	66,19	65,94	-0,25
cyclopentadécanol-1-one-2, exaltoïne .	15	57—58°	110—111°	0,9632	1,4765	70,80	70,34	-0,46
cyclohexadécanol-1-one-2, thapsoïne . .	16	58—59°	110—111°	0,9498	1,4756	75,42	75,41	-0,01
cycloheptadécanol-1-one-2	17	53—54°	119—120°	0,9410	1,4740	80,04	80,05	0,01
cyclo-octadécanol-1-one-2	18	59—60°	112—112,5°	0,9330	1,4720	84,71	84,70	-0,01
1-méthyl-cyclopentadécanol-3-one-2 . . .	15	< 0°	—	$d_4^{17,5} = 0,9743$ $n_D^{17,4} = 1,4874$		75,42	75,02	-0,40

¹⁾ La réfraction moléculaire M_D a été calculée pour la forme cérol III. Les valeurs qui correspondent à la forme énolique V sont de 1,04 plus élevées et celles qui correspondent à la forme IV de 0,56 plus basses.

²⁾ La pureté de ces produits n'étant pas assurée, les constantes ne peuvent pas être garanties.

avant tout pour les cycles ayant 8 à 15 chaînons¹⁾, et cela aussi bien dans la série des 1,2-cyclanolones que dans la série des cyclanones²⁾. L'augmentation de la densité résultant de la limitation de l'espace ne serait pas entièrement contrebalancée par une augmentation correspondante de la réfraction. En admettant que celle-ci ne soit pas touchée par la compression intracyclique, on peut calculer à l'aide des valeurs théoriques des réfractions moléculaires, les densités hypothétiques des cycles non comprimés. Elles sont d'environ 0,01 inférieures aux densités observées. La différence est donc approximativement la même que celle admise jadis pour les cyclanes³⁾. Il est clair que des déplacements de cet ordre de grandeur ne peuvent plus produire des maxima dans des courbes de densité fortement descendantes¹⁾. L'absence de maxima dans ces courbes ne prouve donc nullement l'absence d'une augmentation de la densité et d'une compression⁴⁾.

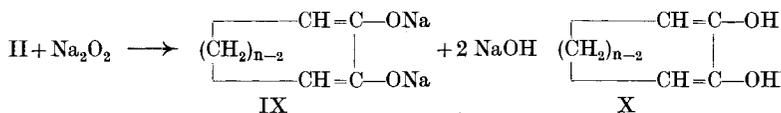
Propriétés chimiques des 1,2-cyclanolones.

Autoxydation.

Les cyclanolones réagissent aussi bien comme cétones que comme alcools et forment des semicarbazones, des oximes, etc., ainsi que des combinaisons chlorocalciques.

En solution neutre et acide, la réduction catalytique sur du nickel ou du PtO₂ mène à deux glycols stéréoisomères.

Les cyclanolones sont sensibles à l'oxygène. Au cours de la préparation, une oxydation a lieu par l'entremise du peroxyde de sodium qui réagit avec le 1,2-cyclène-diol sodé II pour former le diénolate sodé IX de la 1,2-cyclane-dione X. La soude caustique qui en résulte saponifie deux molécules du diester initial en deux molécules de monoester inaptes à la cyclisation, mais susceptibles de fixer une seconde molécule de diester en formant un acide-acyloïne-ester XI HOOC(CH₂)_nCOCHOH—(CH₂)_nCOOC₂H₅. Une molécule d'oxygène est donc capable d'éliminer 5 molécules de diester, ce qui explique en partie la grande nocivité des traces d'oxygène *pendant* la cyclisation; elles produisent simultanément des acides à poids moléculaire élevé et des produits cycliques non acyloïniques⁵⁾.



¹⁾ Fig. 3, Helv. **13**, 1197 (1930).

²⁾ Ce sont les 2 séries dans lesquelles les produits sont le plus facile à purifier et les constantes les plus exactes.

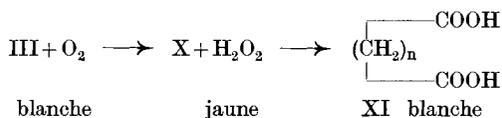
³⁾ Ruzicka, Helv. **20**, 128 (1937).

⁴⁾ Ruzicka et Giacomello, Helv. **20**, 548 (1937).

⁵⁾ Les produits IX et X sont susceptibles de donner des produits d'isomérisation en présence du sodium.

D'autre part, les cyclanolones, aussi bien cristallisées que dissoutes, subissent facilement une autoxydation. A l'air et à l'ombre, les substances passent du blanc au jaune-vert dans l'espace d'une semaine à quelques mois, et augmentent de poids. A la forte lumière et par réduction catalytique, la coloration jaune disparaît tandis que le poids continue à augmenter. *Corson*¹⁾ et collaborateurs, qui avaient déjà observé ce phénomène dans la série des acyloïnes aliphatiques, supposent qu'il s'agit là d'une autoxydation avec production d' α -dicétones comme agents porteurs de la couleur jaune. La décoloration ultérieure serait due à une autoxydation photolytique avec élimination des dicétones. Nos observations sur les cyclanolones semblent confirmer cette hypothèse.

Le produit principal de l'autoxydation est toujours l'acide dicarboxylique qui a servi à la synthèse de la cyclanolone. Selon l'hypothèse de *Corson* et collaborateurs, l'oxydation pourrait donc être formulée de la façon suivante:



La cyclanolone III donnerait d'abord 1 molécule d'eau oxygénée et 1 molécule de cyclane-dione X²⁾ de couleur jaune³⁾. Sous l'effet de la lumière, cette dernière serait oxydée par l'eau oxygénée en diacide XI blanc.

A côté de ce diacide XI, on observe encore la formation de substances neutres et acides ayant un poids moléculaire environ double de celui de la cyclanolone. Le perhydrol les oxyde en les transformant en acide α, ω -dicarboxylique XI. Nous supposons qu'une molécule d'oxygène arrive à souder ensemble deux molécules de cyclanolone en les oxydant simultanément. Il ne nous a cependant pas été possible d'établir avec certitude de quelle manière la réaction se produit.

Dans des tubes scellés, sous un vide absolu, les substances semblent être stables.

Odeur.

L'odeur des cyclanolones est très proche de celle des cyclanones ayant un cycle de même grandeur, mais la présence du groupe hydro-

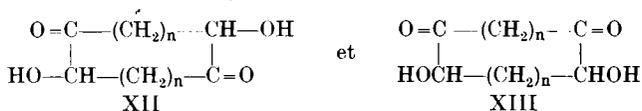
¹⁾ *Corson, Benson et Goodwin, Am. Soc. 52, 3988 (1930).*

²⁾ Probablement présente sous sa forme énolique (voir *G. Schwarzenbach*). C'est peut-être une des raisons pour lesquelles les cyclane-1,2-diones se réduisent plus facilement que les cyclane-1,2-olones.

³⁾ Les dicétones du genre de la sébacéone sont jaunes. Voir notre dernier travail à ce sujet. Dans l'autoxydation de la sébaçoïne en solution alcoolique, nous avons pu isoler la sébacéone comme produit d'oxydation à côté de l'acide sébacéone. Malgré cela, il n'est pas encore établi avec certitude que la dicétone soit nécessairement le produit intermédiaire.

xyle diminue fortement son intensité. C'est ainsi qu'à froid, la cycloheptadécanolone ne sent plus le musc, ou plus que très faiblement. La cyclopentadécanolone, par contre, accuse une forte odeur musquée.

Cyclane-diol-diones.



Ces produits XII et XIII pourraient se former d'une façon analogue aux cyclane-diones¹⁾. Mais comme la cyclisation monomoléculaire se produit généralement avec d'excellents rendements, les produits de cyclisation bimoléculaire sont peu accessibles et n'ont pas encore été étudiés à fond. Le problème est d'ailleurs passablement compliqué du fait que les deux produits XII et XIII forment chacun deux diastéréomères.

Dans la cyclisation de l'ester azélaïque, nous avons essayé de travailler d'une façon très concentrée pour obtenir beaucoup de produit polymère. Mais à la place de ce dernier, nous avons retrouvé environ 70% de l'ester initial sous forme de monoester, de diester et d'acide azélaïque. Il faut croire qu'une trop grande concentration provoque sur la surface du sodium une couche de produit polymère qui empêche l'ester d'entrer complètement en réaction. La concentration ne joue donc un rôle important que dans les cyclisations stériquement gênées. Dans ce cas, la réaction bimoléculaire empêche simplement la réaction de se poursuivre, mais sans étouffer la réaction monomoléculaire aussi complètement que dans les autres cyclisations. Nous reviendrons sur ce problème dans un prochain travail.

Partie expérimentale²⁾.

Cyclisation.

La méthode employée pour la préparation des acyloines cycliques a été la même que celle que nous avons déjà décrite précédemment. Mais à la place d'un ballon de verre, nous avons utilisé un récipient de 8 litres en fer parkérisé, chauffé électriquement et muni d'un turbo-agitateur rapide en acier inox avec presse-étoupe refroidi à l'eau. L'introduction du diester s'est faite dans le reflux du xylène. Une fois l'ester introduit, on a arrêté le chauffage et l'agitation.

Traitement des produits de réaction.

La décomposition de la combinaison sodique et de l'excès de sodium a eu lieu à froid avec de l'alcool dans le récipient à réaction et de telle façon que le dégagement d'hydrogène ne devienne pas trop fort et que la température ne dépasse pas 30–40° C. Le produit de réaction fut alors transvasé dans un entonnoir à séparation avec agitateur et lavé à neutralité en évitant tout contact avec l'air. L'azote a été mélangé à un peu d'hydrogène, passé à travers un long tube de cuivre contenant du cuivre réduit et chauffé

¹⁾ Ruzicka, Brugger, Seidel et Schinz, *Helv.* **11**, 496 (1928).

²⁾ Les points de fusion ne sont pas corrigés.

à 600°, puis séché dans une série de flacons laveurs sur KOH, H₂SO₄ et CaCl₂. Le produit de réaction neutre (A) a été libéré du xylène et distillé dans le vide. Le distillat a été dissous dans 3 à 5 fois son poids d'éther sulfurique et refroidi à -80°, puis filtré dans une «nutsche» refroidie avec de la neige carbonique. Le produit solide a tout de suite été dissous dans l'éther et recristallisé, etc. Le produit cristallisé et filtré encore froid a été placé dans un dessiccateur et l'on a répété cette manipulation jusqu'à ce que le p. de f. de l'acétoïne reste constant.

La cyclanonanone étant spécialement autoxydable, nous l'avons purifiée différemment, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

Après avoir été extraites une seconde fois (Produit B), les eaux alcalines ont été acidulées et extraites à l'éther. La quantité d'acide (C) ainsi mise en liberté peut servir de critère pour estimer la quantité d'oxygène présente pendant la cyclisation. Plus il y a d'acide, plus il y a eu d'oxygène pendant la réaction (à condition que la réaction ait été complète et la concentration pas trop élevée).

Pour obtenir des rendements maxima, il importe d'utiliser des diesters purs.

La réaction étant relativement peu influencée par la concentration, nous avons utilisé des concentrations différentes les unes des autres, suivant l'accessibilité du diester.

Cyclanonanone-1,2 (Azéloïne).

Produits utilisés: 244 gr. d'ester azélaïque éthylique (1 mol.), I.A. 0,2, I.E. 463, calc. 458; P. d'éb._{12mm} 159—160°; 100 gr. (4,35 mol.) sodium; 6,5 litres xylène absolu. Temps d'introduction de l'ester non dissous: 1 h. 23.

Produits de réaction: 79,0 gr. de produits neutres dans le xylène (A); 5,04 gr. de produits neutres extraits à l'éther (B); 85,7 gr. de produits acides (C) extraits de 7 litres d'eau de lavage contenant 200 gr. d'éthanol et 35 gr. d'acide azélaïque.

Distillation des 79,0 gr. dans une colonne à hélice en verre sous 9 mm. de pression: 1° 90—109°, 0,64 gr.; 2° 109—114°, 9,0 gr.; 3° - 152°, 50 gr. Cette dernière fraction avait $d_4^{18,5} = 0,971$ et I.E. 450 (Ester azélaïque). Résidu 17,0 gr.

Cyclanonanone: La fraction 2 a tout de suite cristallisé. Elle a été traitée avec 10 gr. de CaCl₂ anhydre en poudre (non alcalin). Echauffement à 28° C. Ajouté 25 cm³ de benzène absolu. Température 32° C. Ajouté encore 50 cm³ de benzène et laissé reposer 15 h. Obtenu 15,2 gr. de combinaison chlorcalcique bien lavée au benzène et 2,8 gr. de produit non combiné de couleur jaune et d'odeur camphrée, qui ne cristallisait pas. Par hydrolyse et extraction répétée de la combinaison à l'éther de pétrole, on a obtenu 6 gr. de cyclanonanone qui distillaient sous 10 mm. entre 110—112° C. Elle était incolore et cristallisait comme le camphre. Le p. de f. pris immédiatement après la distillation était à (38°)—40°—42° C. Rendement total environ 0,054 mol. La cristallisation dans l'éther ne nous a pas réussi.

0,1299 gr. de subst. ont donné 0,3296 gr. CO₂ et 0,1202 gr. H₂O

C ₉ H ₁₆ O ₂	Calculé C	69,18	H	10,31%
	Trouvé „	69,18	„	10,35%

$d_4^{48,8} = 1,0394$; $d_4^{54,5} = 1,0344$; $d_4^{55} = 1,034$; $\Delta d/1^\circ = 0,00088$

$n_D^{46} = 1,4798$; $n_D^{53} = 1,4773$; $n_D^{55} = 1,4767$; $\Delta n_D/1^\circ = 0,00035$

Oxime: Cristallisée dans l'ester acétique. P. de f. 116—117° C.

3,646 mgr. de subst. ont donné 8,436 mgr. CO₂ et 3,269 mgr. H₂O

3,326 mgr. de subst. ont donné 0,245 cm³ (17°/729)

C ₉ H ₁₇ O ₂ N	Calculé C	63,12	H	10,00	N	8,18%
	Trouvé „	63,14	„	10,04	„	8,31%

Autoxydation: En 2 jours, le produit devient jaune et se liquéfie partiellement. I.A. 101.

3,850 mgr. de subst. ont donné 9,678 mgr. CO₂ et 3,433 mgr. H₂O

Trouvé C 68,60 H 9,98%

Oxydation: On a ajouté à 0,2805 gr. de cyclononanolone 10,08 cm³ de NaOH 0,5 n. et 0,5 cm³ de H₂O₂ à 30%. Chauffé pendant 2 h. à 60° et titré avec 3,115 cm³ HCl 0,5 n. I.A. calculé pour C₉H₁₆O₂ 717, trouvé 695. Acidulé à l'HCl et cristallisé dans l'eau: 0,26 gr. d'acide azélaïque de p. de f. 106—107° C.

Produit dimère: Les 17 gr. de résidus ont été distillés sous 0,12 mm. de pression. 5,05 gr. distillaient entre 200 et 230°.

La dioxime de la cyclo-octadécanol-1,9-diol-2,10-dione (Formule XII et XIII, n = 7) n'a pas pu être cristallisée.

Produits acides: Après éthérification et distillation, on a pu isoler 0,32 mol. sous forme d'ester azélaïque, 0,18 mol. étaient restés dans les eaux. Total = 0,5 mol. Ajoutés aux 0,2 mol. d'ester azélaïque neutre trouvé dans les parties neutres, cela fait 0,7 mol. d'ester qui n'a pas réagi avec le sodium.

Les rendements par rapport au produit entré en réaction s'établissent comme suit: cyclononanolone 18%, produits polymères neutres 22% et produits polymères acides 60%.

Cyclodécanolone-1,2 (Sébaçoïne).

Produits utilisés: 129 gr. (½ mol.) de sébaçate d'éthyle I.A. 0,3, I.E. 428,6 calculé 434. P. d'éb._{0,4 mm} 133° C. 6,5 litres de xylène absolu, 48,3 gr. (2,1 mol.) de sodium. Durée d'introduction de l'ester non dilué: 1er essai, 2 h. 48' (+ 32' chauffage supplémentaire); 2ème essai: 7 h. 55' (+ 31').

Produits de réaction: 1er essai, 52,5 gr. de produits neutres A, 7,62 gr. de produits neutres B, 22,03 gr. de produits acides C. 2ème essai: 56,5 gr. de produits neutres A, 6,2 gr. de produits neutres B et 20,5 gr. de produits acides C. Distillation 1er essai, 44,1 gr.; 2ème essai, 45,7 gr.

Sébaçoïne: Les 2 essais ensemble nous ont donné 76,1 gr. de produit bien cristallisé. P. de f. 38—39°. P. d'éb._{10 mm} 124—127°; n_D^{53,2} = 1,4800; d₄^{54,2} = 1,020; d₄⁴⁷ = 1,026; Δd/1° = 0,00088.

Oxime: Recristallisée dans l'ester acétique. P. de f. 100—102° C.

3,722 mgr. subst. ont donné 8,855 mgr. CO₂ et 3,437 mgr. H₂O

3,306 mgr. subst. ont donné 0,229 cm³ N₂ (19°, 717 mm.)

C ₁₀ H ₁₈ O ₂ N	Calculé C	64,83	H	10,34	N	7,56%
	Trouvé „	64,93	„	10,33	„	7,70%

Autoxydation: 76 gr. de sébaçoïne cristallisée ont été dissous dans 760 cm³ d'éthanol et agités avec de l'hydrogène en présence de 0,5 gr. de PtO₂. En 4 jours la solution n'avait absorbé que 180 cm³ d'hydrogène à 18° et 810 mm. de pression. La solution, légèrement colorée en jaune au début, était devenue incolore. Après filtration du catalyseur, on a laissé séjourner cette solution dans un ballon bouché, à environ 15°, pendant 11 mois. La solution a fortement jauni. Une partie aliquote en fut distillée, lavée au carbonate et cristallisée. Elle contenait 31% d'acide sébacique; p. de f. 132—133°, I.A. 544. Les parties neutres étaient jaunes; elles contenaient, à côté de la sébaçoïne, de la sébacile, produit fortement coloré en jaune, p. de f. 40—42°¹⁾, disemicarbazone insoluble dans l'alcool. P. de f. 257—259° C (brut). Par réduction catalytique avec 0,3 gr. de Pt, le reste de la solution fut de nouveau décoloré. Absorption environ 14,3% d'une molécule d'hydrogène. L'autoxydation avait donc produit 23,4 gr. d'acide sébacique et 11 gr. de sébacile. La réduction catalytique ne fait que réduire la dicétone en acylolone. La réduction de cette dernière est très difficile et lente¹⁾.

Etude des produits non cristallisables.

Les produits non cristallisables de différents essais ont été séparés en 3 fractions distillant sous 9 mm. de pression à 1) 99—103°, 10,7 gr.; 2) 102—119°, 4,9 gr.; 3) 124—132°, 10,5 gr. Ces produits, fortement colorés en jaune, furent ensuite réduits catalytiquement sur les mêmes 0,5 gr. de PtO₂ avec successivement 1) 1330 cm³ (1 mol.); 2) 400 cm³

¹⁾ Voir à ce sujet *Stoll et Hulstkamp*, *Helv.* **30**, 1815 (1947).

(0,62 mol.) et 3) 1830 cm³ (1,3 mol.) d'hydrogène. Cette saturation à l'hydrogène a été accompagnée d'une décoloration complète des solutions. Celles-ci redevenaient légèrement jaunes lorsqu'on distillait le dissolvant. Par fractionnement dans un petit ballon à spirale, nous en avons isolé 5 fractions, donnant les constantes et analyses suivantes:

Tableau II.

	Poids gr.	P. d'éb. 10 mm	d ₄ ¹⁸	n _D ¹⁶	C %	H %	CO oximation %
1.	0,6	91,5—95°	0,962	1,488	—	—	—
2.	1,9	99—102°	1,000	1,488	73,92	10,24	—
3.	1,4	123—127°	1,034	1,492	70,57	10,68	—
4.	2,7	125—127°	1,040	1,492	71,15	10,81	101
5.	5,4	126—128°	1,045	1,493	71,01	10,96	89
	Sébaçoïne	124—126°	1,052	1,493	70,6	10,6	100

L'oxime reste pâteuse. Les fractions 1, 2 et 3 contiennent des produits solides insolubles dans l'éther de pétrole. P. de f. 116—122°. Ce sont probablement des produits d'oxydation qui se sont partiellement isomérisés en acide sébacique. Ils possèdent une certaine acidité bien marquée.

$$\text{Rendement: } \frac{76,1 \text{ gr.}}{170 \text{ gr.}} \times 100 = 45,5\% \text{ de la théorie.}$$

Cyclo-undécanolone-1,2.

P. d'éb. 0,12 mm 100—105° C. Après cristallisation et distillation, le p. de f. n'était pas net entre 29 et 33° C. Comme l'analyse le montre, le produit a déjà dû être légèrement autoxydé.

3,680 mgr. de subst. ont donné 9,562 mgr. CO₂ et 3,544 mgr. H₂O

$$\begin{array}{l} \text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 \quad \text{Calculé C } 71,69 \quad \text{H } 10,94\% \\ \text{Trouvé } \text{,, } 70,91 \quad \text{,, } 10,78\% \end{array}$$

$$d_4^{54,5} = 0,9945; n_D^{54,3} = 1,4799$$

Oxime cristallisée dans l'ester acétique: P. de f. 119—120° C.

3,689 mgr. de subst. ont donné 8,946 mgr. CO₂ et 3,538 mgr. H₂O

$$\begin{array}{l} \text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} \quad \text{Calculé C } 66,29 \quad \text{H } 10,62\% \\ \text{Trouvé } \text{,, } 66,18 \quad \text{,, } 10,73\% \end{array}$$

Cyclododécanolone-1,2.

Produits utilisés: 53,25 gr. de dodécane-dioate de méthyle (I.A. 0, I.E. 431,8. Calculé 434,1) dissous dans 200 gr. de xylène absolu; 6 litres de xylène absolu; 21 gr. de sodium. Temps d'introduction de l'ester 1 h. 30.

Produits de réaction: Extrait neutre: A 36,05 gr.; B 0,5 gr. Extrait acide C 1,4 gr. A cristallise tout de suite très bien. 31,1 gr. distillent sous 0,09 mm. entre 106—110°. Le distillat fond à 75—77°. Recristallisé, il fond à 78—79°. Produit bien cristallisé et incolore.

0,1214 gr. de subst. ont donné 0,3222 gr. CO₂ et 0,1211 gr. H₂O

$$\begin{array}{l} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 \quad \text{Calculé C } 72,66 \quad \text{H } 11,20\% \\ \text{Trouvé } \text{,, } 72,40 \quad \text{,, } 11,16\% \end{array}$$

$$d_4^{87} = 0,9761; d_4^{81} = 0,9800; \Delta d/1^\circ = 0,00061; n_D^{82} = 1,4709$$

Oxime: Recristallisée dans l'ester acétique. P. de f. 131—132°.

3,716 mgr. de subst. ont donné 9,154 mgr. CO₂ et 3,514 mgr. H₂O

2,741 mgr. de subst. ont donné 0,164 cm³ N₂ (22°, 730 mm.)

C₁₂H₂₃O₂N Calculé C 67,56 H 10,87 N 6,57%
 Trouvé „ 67,23 „ 10,67 „ 6,65%

Oxydation: On a agité pendant 24 h. 0,4 gr. de cyclododécanolone dissous dans 3 cm³ d'éthanol avec une suspension de Ag₂O faite avec 1 gr. de AgNO₃ dans 6 cm³ d'eau et 22 cm³ de KOH 0,5 n. alcoolique. On a distillé l'alcool à sec, décomposé le sel d'argent avec de l'acide nitrique dilué et filtré. L'acide dodécane-dioïque a été recristallisé dans du benzène. P. de f. 128—129° I.A. 484,6; Calculé 487,0.

Titration au brome: 0,2 gr. ont été dissous dans 2 cm³ de CS₂. La solution parfaitement incolore fut ensuite colorée avec 1 goutte d'une solution de brome dans CS₂ à 2%. La coloration est restée inchangée pendant 4 secondes. Puis elle a disparu instantanément. Dans les mêmes conditions, la sébacile (V, x = 8) décolore immédiatement la solution.

Réaction au FeCl₃: négative.

Rendement: $\frac{31,1 \text{ gr.}}{40,8 \text{ gr.}} = 76,2\%$ de la théorie.

Cyclotridécanolone-1,2 (Brassyloïne).

Produits utilisés: En 2 essais 172,7 gr. (P. de f. 17—18°, I.A. 0,3, I.E. 363,6, calculé 373) et 142,9 gr. (P. de f. 18—19°) de tridécanedioate d'éthyle; 6,2 et 6,2 litres de xylène absolu; 56,55 gr. et 45,4 gr. de sodium. Durée de l'introduction de l'ester non dilué 2 h. 52' et 1 h. 49'.

Produits de réaction: Produits neutres A 111,08 gr. et 93,9 gr.; B 4,4 gr. et 2,8 gr.; produits acides C 7,65 gr. et 7,2 gr. Les produits A cristallisent même bruts. 150,3 gr. (des 2 essais réunis) distillent sous 0,2 mm. entre 126—139°. P. de f. 42—44°. Recristallisés, ils fondent à 45—46°. Produits incolores et bien cristallisés.

0,1186 gr. de subst. ont donné 0,3191 gr. CO₂ et 0,1218 gr. H₂O

C₁₃H₂₄O₂ Calculé C 73,52 H 11,40%

Trouvé „ 73,35 „ 11,49%

$d_4^{55} = 0,9840$; $n_D^{55} = 1,4786$

Oxime: P. de f. 98—99° C.; crist. dans l'alcool. Prismes.

0,1274 gr. de subst. ont donné 0,3204 gr. CO₂ et 0,1280 gr. H₂O

C₁₃H₂₅O₂N Calculé C 68,66 H 11,09%

Trouvé „ 68,57 „ 11,24%

La chaleur de dissolution est fortement négative.

Autoxydation: En 2 mois, 111,6 gr. de brassyloïne ont absorbé 1,8 gr. d'oxygène de l'air. Le p. de f. est tombé de 45° à 38—43°. Le carbonate avait extrait en solution d'éther 13,96 gr. d'acide. Après cristallisation dans de l'alcool et dans le benzène, il fondait à 110—111°. Mélangé à l'acide brassylique, le p. de f. restait le même.

0,1186 gr. de subst. ont donné 0,2784 gr. CO₂ et 0,1050 gr. H₂O

C₁₃H₂₄O₄ Calculé C 63,87 H 9,91% I. A. 458

Trouvé „ 63,98 „ 9,90% „ 449,6

Dans les eaux-mères, nous avons trouvé un acide soluble dans l'éther de pétrole léger. I.A. 264. Son sel benzylthiuronique fondait à 125—126° C et contenait 4,26% d'azote.

Rendement: $\frac{150,3 \text{ gr.}}{223 \text{ gr.}} \times 100 = 67,5\%$ de la théorie.

Cyclotétradécanolone-1,2.

Produits utilisés: 30,15 gr. de tétradécanedioate-1,14 de méthyle (p. de f. 40—42°, I.A. 1, I.E. 396,3, calculé 400), dissous dans 100 cm³ de xylène absolu, 6 litres de xylène absolu, 11 gr. de sodium (10% excès). Durée d'introduction de l'ester 1 h. 24'.

Produits de réaction: Extrait neutre A 22,1 gr.; B 0,5 gr.; produits acides C 1,05 gr. 19,6 gr. ont distillé sous 0,15 mm. entre 116—124°. Les têtes étaient légèrement jaunes. Le produit cristallise très rapidement. P. de f. 58—62°. Recristallisé dans l'éther à -2°, le produit est totalement incolore et fond à 84—85° C (belles aiguilles très fines).

0,1310 gr. de subst. ont donné 0,3553 gr. CO₂ et 0,1352 gr. H₂O

C₁₄H₂₆O₂ Calculé C 74,27 H 11,58%

Trouvé ,, 73,96 ,, 11,54%

$d_4^{84,8} = 0,9541$; $n_D^{84,5} = 1,4682$

Oxime: Cristallisée dans l'ester acétique. P. de f. 123—124° C.

3,785 mgr. de subst. ont donné 9,642 mgr. CO₂ et 3,858 mgr. H₂O

3,694 mgr. de subst. ont donné 0,192 cm³ N₂ (20°, 730 mm.)

C₁₄H₂₇O₂N Calculé C 69,66 H 11,28 N 5,82%

Trouvé ,, 69,52 ,, 11,41 ,, 5,82%

Oxydation: Avec l'oxyde d'argent comme décrit plus haut, 0,45 gr. d'acyloïne ont donné 0,42 gr. d'acide tétradécane-dioïque-1,14. P. de f. 125—127°, I.A. 433,9, calculé 434,1.

Rendement: $\frac{19 \text{ gr.}}{23,8 \text{ gr.}} \times 100 =$ environ 79% de la théorie (en produit pas très pur).

Cyclopentadécanolone-1,2 (Exaltoïne).

Produits utilisés: 40,9 gr. de pentadécane-dioate-1,15 d'éthyle (p. de f. 30°, p. d'éb. 0,12 mm 166—172° C) dissous dans 60 cm³ de xylène absolu; 6,2 litres de xylène absolu; 13,15 gr. de sodium. Durée d'introduction de l'ester 40'.

Produits de réaction: Neutre A 28,06 gr. crist.; B 1,81 gr.; acides 1,05 gr. 22,9 gr. ont distillé sous 0,02 mm. entre 123—139°. Après recristallisation, on a obtenu un produit bien cristallisé et incolore, fondant à 57—58° C.

0,1455 gr. de subst. ont donné 0,4010 gr. de CO₂ et 0,1540 gr. H₂O

C₁₅H₂₈O₂ Calculé C 74,94 H 11,74%

Trouvé ,, 75,15 ,, 11,84%

$d_4^{55} = 0,9632$; $n_D^{55} = 1,4765$

Oxime: Cristallisée dans l'alcool, elle fondait à 110—111° C.

0,1162 gr. de subst. ont donné 0,3001 gr. CO₂ et 0,1188 gr. H₂O

C₁₅H₂₉O₂N Calculé C 70,55 H 11,45%

Trouvé ,, 70,41 ,, 11,44%

Rendement: En produit distillé 77% de la théorie. En utilisant 5 fois plus de penta-décane-dioate d'éthyle, on obtient un rendement de 85% du rendement théorique. (Diminution des pertes lors du traitement des produits de réaction).

Cyclohexadécanolone-1,2 (Thapsöïne).

Produits utilisés: 300 gr. d'hexadécane-dioate-1,16 de méthyle (P. de f. 51—52°, I.A. 2,2, I.E. 350,4, calculé 356,4) dissous dans 300 cm³ de xylène absolu, 6,2 litres de xylène absolu, 92,5 gr. de sodium propre. Durée de l'introduction 1 h. 17'.

Produits de réaction: 236,2 gr. (97,2%) de produit neutre A, 2,6 gr. de produit B et 10,2 gr. d'acide C. P. de f. du produit A avant la distillation 40—43° C. 204 gr. distillent sous 0,1 mm. entre 143—146° C. P. de f. du produit distillé 56—58° C. Analyse: voir travail précédent, p. 1820.

$d_4^{60} = 0,9468$; $d_4^{67} = 0,9423$; $\Delta d/1^\circ = 0,0006$; $n_D^{60} = 1,4739$

Oxime: Recristallisée dans l'ester acétique, P. de f. 110—111° C.

3,713 mgr. de subst. ont donné 9,710 mgr. CO₂ et 3,851 mgr. H₂O

C₁₆H₃₁O₂N Calculé C 71,32 H 11,60%

Trouvé ,, 71,37 ,, 11,62%

Rendement: En produit distillé presque pur, 84% de la théorie.

Cycloheptadécanolone-1,2.

Produits utilisés: 177 gr. ($\frac{1}{2}$ mol.) heptadécane-dioate-1,17 d'éthyle (P. d'éb. 0,01 mm 187—191°; P. de f. 40—41°; I.A. 1; I.E. 312, calculé 314,8) dans 100 cm³ de xylène absolu, 6,2 litres de xylène absolu, 48,4 gr. de sodium (5,44% excès). Durée de l'introduction 1 h. 16'.

Produits de réaction: 126,5 gr. de produits neutres A (94,5%), 2,96 gr. de produits B et 5,93 gr. de produits acides C (ces derniers avaient I.A. 118, I.E. 37,4. Calculé pour C₅₁H₉₈O₈ I.A. 134,0). 113,36 gr. du produit A ont distillé sous 0,1 mm. entre 173—185° C. P. de f. de 107,6 gr. de cœur (P. d'éb. 0,1 mm 168—170°) 46—47° C. Recristallisé, le produit fondait à 53—54° C. Incolore et bien cristallisé.

0,1351 gr. de subst. ont donné 0,3771 gr. CO₂ et 0,1456 gr. H₂O

C ₁₇ H ₃₂ O ₂	Calculé	C 76,07	H 12,00%
	Trouvé	,, 76,12	,, 12,06%

$d_4^{55} = 0,9410$; $n_D^{55} = 1,4710$

Oxime: Cristallisée dans l'ester acétique. P. de f. 119—120° C.

0,1405 gr. de subst. ont donné 0,3705 gr. CO₂ et 0,1472 gr. H₂O

C ₁₇ H ₃₃ O ₂ N	Calculé	C 72,00	H 11,75%
	Trouvé	,, 71,93	,, 11,72%

Rendement: En produit distillé 85% de la théorie.

Autoxydation: On a laissé 25,3 gr. de cycloheptadécanolone pure reposer à l'air pendant 2 mois. Après ce laps de temps, la couleur avait passé du blanc au jaune. Le poids avait atteint 26,6 gr., soit 5% d'augmentation. Le p. de f. était devenu très peu net et passablement plus élevé, 82—97°. Le produit ne se dissolvait pas clairement dans 500 cm³ d'éther. Un lavage au carbonate à 2% entraîna la formation de fortes couches intermédiaires qu'il fallut séparer par filtration. Après qu'on eut enlevé toutes les parties acides, il restait 8,4 gr. de parties neutres jaune-vert. Les eaux alcalines et les sels filtrés qui contenaient encore un peu des parties neutres furent acidulées avec HCl dil. et filtrés. Les acides furent alors dissous et séchés dans du benzène en ébullition. En refroidissant, on cristallisa d'abord 16 gr. fondant à 106—107°, puis 2 gr. fondant à 102—105°. Les 2 portions réunies furent chauffées avec 300 cm³ de méthanol. 3,2 gr. restèrent insolubles et 2,5 gr. cristallisèrent tout de suite après la filtration. Concentrés à 100 cm³, les eaux-mères ont abandonné 9,2 gr. d'acide blanc du p. de f. 112—113°. La coloration se trouvait dans les produits insolubles. Recristallisé, l'acide fondait finalement à 116,5—117,5°¹⁾ (6 gr.).

3,734 mgr. de subst. ont donné 9,259 mgr. CO₂ et 3,625 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₃₄ O ₄	Calculé	C 67,96	H 10,74%	I. A. 373,1
	Trouvé	,, 67,66	,, 10,86%	,, 358

Les produits insolubles sont aussi insolubles dans l'acétone. On les a recristallisés dans 300 cm³ d'ester acétique. 0,7 gr. ne se sont pas dissous du tout. 3,9 gr. cristallisèrent à 40° et 1 gr. à 25°. Les I.A. étaient 91, 101, 150. Après le titrage à chaud, les solutions furent évaporées à sec et extraites en continu et à chaud avec du benzène. En tenant compte des produits solubles dans le benzène, les I.A. étaient 118, 105 et 157.

Les 3,9 gr. ont été analysés plus à fond: P. de f. 116—122°.

0,1110 gr. de subst. ont donné 0,2922 gr. CO₂ et 0,1096 gr. H₂O

C ₃₄ H ₆₂ O ₆	Calculé	C 72,02	H 11,04%
	Trouvé	,, 71,80	,, 11,05%

Poids moléculaire: 1,995 mgr. subst., 20,162 mgr. camphre (p. de f. 177,8° et dépr. mol. 39,0°), abaissement du p. de f. de 7° C. P.M. Calculé 566. Trouvé 551.

Oximation: 0,9755 gr. de substance dispersés dans 30 cm³ d'éthanol à chaud ont été mélangés à 10 cm³ d'une solution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5%.

¹⁾ *Ph. Chuit* indique 118°, *Helv.* **9**, 275 (1926).

Dans un essai parallèle, on a traité de la même façon une quantité égale d'acide 1,17-heptadécane-dioïque et titré en présence de bleu de bromophénol avec KOH 0,5 n. alcoolique. Après 48 h., l'écart entre les 2 essais était de 2,89 cm³ KOH 0,5 n. Pour finir, on a encore chauffé les deux solutions pendant 30 minutes, ce qui a pris encore 1,25 cm³ de KOH 0,5 n. Total 4,15 cm³ = 1,4 groupe CO par molécule.

Oxydation: 0,8595 gr. de substance ont été dispersés dans 50 cm³ d'alcool fin et neutralisés avec 3,1 cm³ de KOH 0,5 n. alcoolique à chaud. On a alors ajouté 10 cm³ de perhydrol; chauffé et constamment neutralisé avec KOH 0,5 n. Laissez encore 48 h. à froid. Ajouté 20 cm³ d'eau et chauffé au reflux pendant 1 h. Utilisé 6,3 cm³ KOH 0,5 n. pour la neutralisation des produits d'oxydation. I.A. avant l'oxydation 99 et après 308. Evaporé l'alcool, acidulé puis cristallisé dans du benzène (720 mgr.). P. de f. (112)—117°.

3,778 mgr. de subst. ont donné 9,401 mgr. CO₂ et 3,591 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₃₂ O ₄	Calculé C 67,96	H 10,74%	I. A. 373
Trouvé „	„ 67,91	„ 10,64%	„ 366

Cyclo-octadécanolone-1,2.

Produits utilisés: 47 gr. d'octadécane-dioate-1,18 de méthyle (I.A. 0, I.E. 324, calculé 333, p. de f. 62,5—64°) dissous dans 200 cm³ de xylène absolu, 14 gr. de sodium. Durée d'introduction 1 h. 30'.

Produits de réaction: 38,63 gr. de parties neutres A et 0,37 gr. de produit B, 1,36 gr. de produits acides C. 32,7 gr. distillaient sous 0,15 mm. entre 155—160°. P. de f. 58—59°. Après cristallisation, le produit incolore fondait à 59—60°.

0,1220 gr. de subst. ont donné 0,3426 gr. CO₂ et 0,1315 gr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Calculé C 76,52	H 12,15%
Trouvé „	„ 76,58	„ 12,06%

$d_4^{63,8} = 0,9287$, $d_4^{77} = 0,9232$, $n_D^{65} = 1,4690$, $\Delta d/1^\circ = 0,0005$

Oxime: Cristallisée dans l'ester acétique, p. de f. 112—113° C.

3,456 mgr. de subst. ont donné 9,188 mgr. CO₂ et 3,644 mgr. H₂O

4,852 mgr. de subst. ont donné 0,200 cm³ N₂ (18°, 732 mm.)

C ₁₈ H ₃₅ O ₂ N	Calculé C 72,67	H 11,86	N 4,66%
Trouvé „	„ 72,54	„ 11,80	„ 4,66%

Oxydation: 1 gr. de cyclo-octadécanolone a été oxydé comme décrit plus haut avec Ag₂O et a donné 1 gr. d'acide du p. de f. 125—128°. Recristallisé, il fondait à 128—129°.

3,674 mgr. de subst. ont donné 9,262 mgr. CO₂ et 3,591 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₃₄ O ₄	Calculé C 68,75	H 10,90%	I. A. 356,7
Trouvé „	„ 68,81	„ 10,94%	„ 359,8

Les micro-analyses ont été exécutées par M. W. Manser de la section micro-analytique du Laboratoire de chimie analytique de l'E.P.F.

Genève, Laboratoire de la Maison *Firmenich & Cie*
(Successeurs de *Chuit, Naef & Cie*).