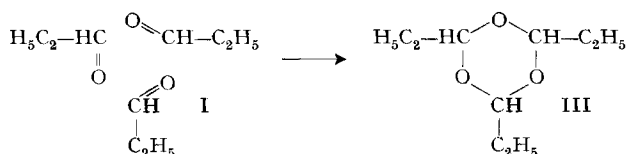


HÄUSERMANN [1]²⁾ a ainsi préparé, à partir du propanal, le méthyl-2-pentène-2-al avec un rendement de 68–73%, et à partir du butanal l'éthyl-2-hexène-2-al (rdt 84–88%). Ce mémoire a pour objet l'étude de quelques composés secondaires dont la formation accompagne celle de ces deux aldéhydes non saturés en α, β .

La condensation resp. du propanal et du butanal a été effectuée selon HÄUSERMANN [1]. On introduit l'aldéhyde rapidement dans une solution 1N de soude caustique à 80°, on refroidit le mélange réactionnel, on sépare la couche organique et on l'ajoute à l'extrait à l'éther de la solution alcaline. Finalement, on distille et l'on rectifie sur une colonne efficace. Pour isoler les acides et les lactones, on acidifie la couche aqueuse par l'acide sulfurique, on extrait à l'éther, et l'on sépare le mélange par distillation.

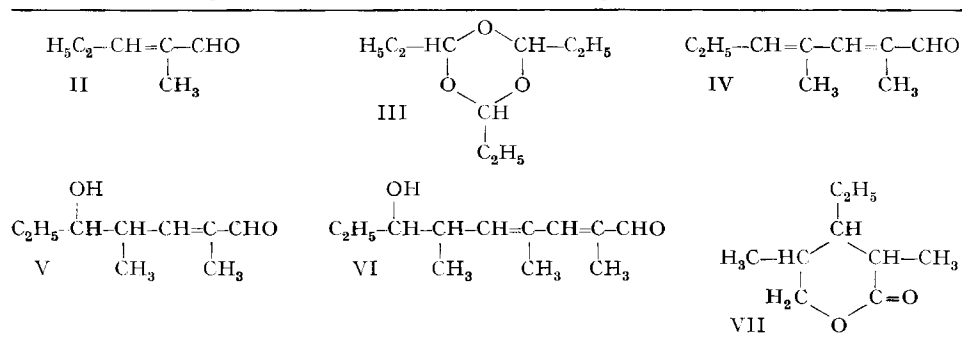
a) *Condensation du propanal (I)*. Dans les résidus de distillation du méthyl-2-pentène-2-al (II), qui s'élèvent à env. 13–16% par rapport à l'aldéhyde initial, nous avons isolé les quatre composés III, IV, V et VI (v. tableau I).

Le triéthyl-2,4,6-trioxanne (III), homologue du trioxyméthylène et du paralaldéhyde, résulte d'une trimérisation cyclique du propanal:



III se dépolymérise facilement sous l'action d'acide sulfurique dilué. Fraîchement distillé, il ne présente, conformément à sa structure, aucun maximum d'absorption dans l'UV. Cela est également le cas pour le paralaldéhyde (v. tableau II). Au repos les deux trimères subissent toutefois une lente dépolymérisation, qui se manifeste après quelques jours par l'apparition de deux maximums d'absorption caractéristiques dans l'UV. Le premier maximum, vers 275–280 $m\mu$, doit être attribué à la fonction carbonyle de l'aldéhyde monomère; le second, qui se situe entre 210 et 230 $m\mu$ (v. tableau II), révèle la présence d'un aldéhyde non saturé en α, β . Ce dernier doit son origine à l'aldéhyde monomère, qui, sous l'action de l'alcalinité du verre, a subi partiellement une aldolisation, suivie de déshydratation.

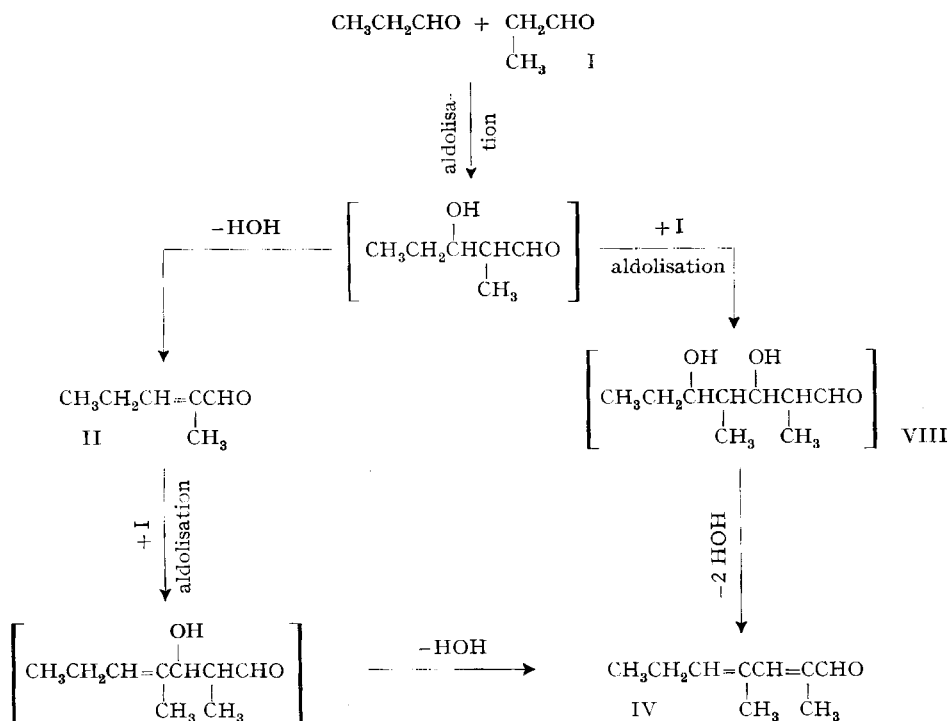
Tableau I. Composés résultant de la condensation du propanal en milieu alcalin à env. 80°



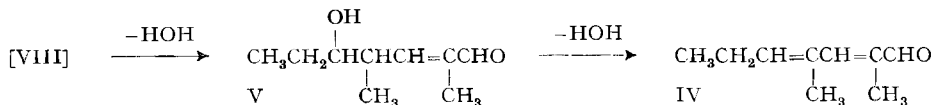
²⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 575.

Le diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV) est caractérisé, d'une part, par la présence de deux doubles liaisons, mises en évidence par l'indice de brome et l'hydrogénation catalytique, et, d'autre part, par une fonction carbonyle formant des dérivés caractéristiques (semi-carbazone et dinitro-2,4-phénylhydrazone). Un maximum d'absorption à 274 m μ (v. tableau II) signifie que les deux doubles liaisons sont conjuguées à la fois entre elles et avec la fonction aldéhydique [2]. L'éthyl-2-hexadiène-2,4-al, préparé à titre de comparaison, possède les mêmes caractéristiques spectrales (v. tableau II).

Le diénal IV résulte d'une condensation linéaire de trois molécules de propanal. Les deux mécanismes de formation proposés ci-dessous sont probablement réalisés simultanément dans le milieu réactionnel:



La déshydratation du composé intermédiaire VIII se fait vraisemblablement en deux phases. La perte d'une première molécule d'eau, mettant à contribution l'hydroxyle voisin de la fonction carbonyle, conduira au diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V), également isolé parmi les produits de réaction:

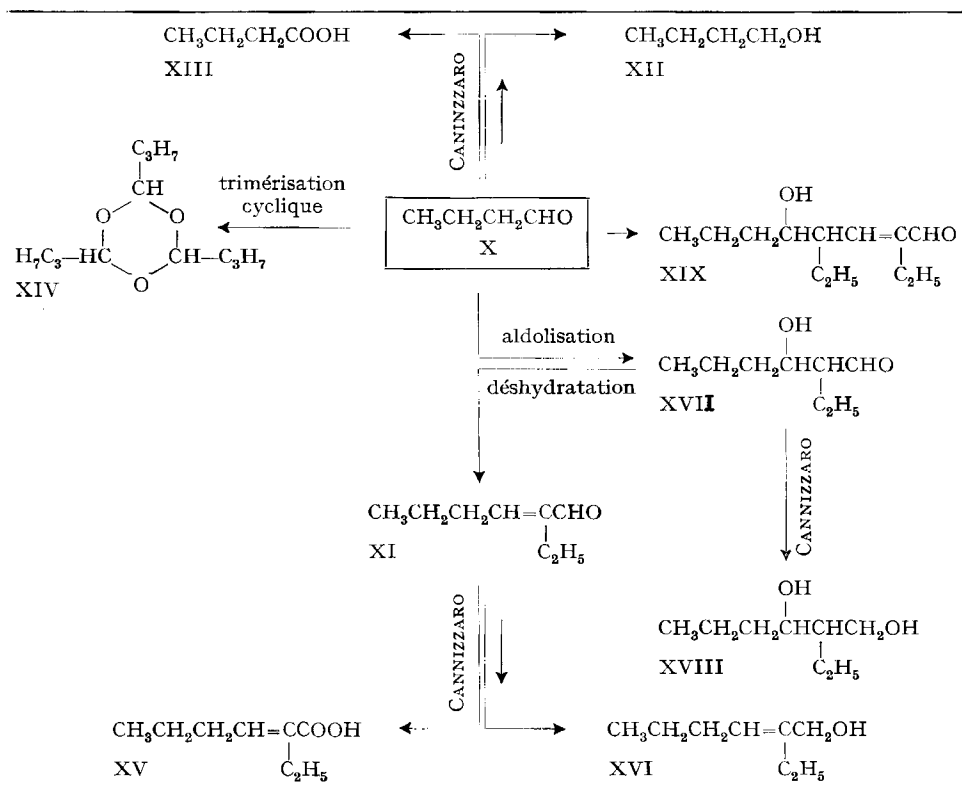


V a été identifié notamment par la mise en évidence de la double liaison (par hydrogénation catalytique), de la fonction carbonyle (formation d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone) et d'un hydrogène actif (par la réaction de ZEREWITINOFF). En

Tableau II. *Bandes d'absorption UV. de quelques dérivés du propanal et du butanal* (spectrophotomètre BECKMAN DU)

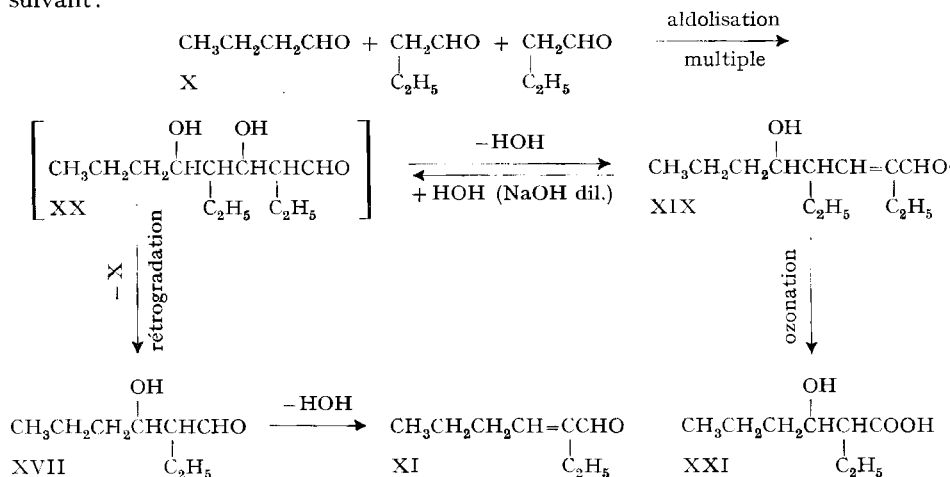
Composé	λ_{max} (log ϵ_{max})	solvant
Méthyl-2-pentène-2-al (II) [3]	222 m μ (4,24), 327 m μ (1,49)	heptane
Triéthyl-2,4,6-trioxanne (III)		
a) fraîchement distillé	—	heptane
b) conservé 14 jours dans du verre	226 m μ (1,82), 276 m μ (1,22)	heptane
Diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV)	274 m μ (4,56)	heptane
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de IV	env. 390 m μ , env. 300 m μ	éthanol
Ethyl-2-hexène-2,4-al	270 m μ (4,08)	heptane
Diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V)	225 m μ (4,26), 318 m μ (1,64)	heptane
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de V	378 m μ	éthanol
Triméthyl-2,4,6-hydroxy-7-nonadiène-2,4-al (VI)	273 m μ (3,82)	heptane
Ethyl-2-hexène-2-al (XI) [3]	224 m μ (4,19), 326 m μ (1,46)	heptane
Tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV)		
a) fraîchement distillé	—	
b) conservé 24 h dans du verre	225 m μ (1,68), 280 m μ (1,42)	heptane
Paraldéhyde		
a) fraîchement distillé	—	
b) conservé 14 jours dans du verre	212 m μ (0,82), 277 m μ (0,24)	heptane
Diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX)	227 m μ (4,26), 320 m μ (1,80)	heptane

Tableau III. *Composés résultant de la condensation du butanal en milieu alcalin à env. 80°–100°*



Le tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV) résulte d'une trimérisation cyclique de l'aldéhyde initial X. L'aldolisation entre deux molécules de butanal conduit au composé XVII. Peu stable dans les conditions données, ce dernier se transforme en grande partie soit en éthyl-2-hexène-2-al (XI) par perte d'une molécule d'eau, soit en diol XVIII par réaction de CANNIZZARO. On retrouve en général un peu d'aldol XVII à la fin de la réaction; sa quantité dépend de la rapidité à laquelle X est introduit dans le milieu alcalin et de la durée de chauffage après l'introduction.

En outre, on isole, dans les produits lourds de distillation, un composé en C₁₂, le diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX), caractérisé par une double liaison en conjugaison avec une fonction carbonyle (v. spectre UV., tableau II) et une fonction alcool. XIX se forme par déshydratation partielle de l'aldol XX résultant d'une aldolisation linéaire entre trois molécules de butanal, conformément au schéma suivant:



L'ozonation de XIX conduit, comme prévu, à l'éthyl-2-hydroxy-3-hexanoïque (XXI), identifié sous forme de son ester éthylique. Par action de soude caustique diluée à ébullition, XIX fournit de l'éthyl-2-hexène-2-al (XI), nettement perceptible à l'odeur. Il semble y avoir d'abord hydratation de XIX en XX qui subirait une rétro-aldolisation en éthyl-2-hydroxy-3-hexanal (XVII), et ce dernier donnerait finalement XI par déshydratation.

La présence d'éthyl-2-hexène-2-ol (XVI) et d'éthyl-2-hexène-2-oïque (XV) parmi les produits de condensation du butanal est tout à fait normale: ces deux composés prennent naissance à partir de l'aldéhyde non saturé XI par une réaction de CANNIZZARO.

Partie expérimentale³⁾

a) Condensation du propanal selon [1]. - Triéthyl-2,4,6-trioxanne ou trimère du propanal (III). Eb. 57-57,5°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9418$, $n_D^{23} = 1,4188$. Rdt. 3-4%. Litt.: Eb. 60,5-61°/10 Torr [4], $d_{16}^{16} = 0,9445$ [5].

C₉H₁₈O₃ (174,14) Calc. C 62,04 H 10,41% Tr. C 62,11 H 10,44%

³⁾ Les F. sont corrigés.

La dépolymérisation de III est effectuée avec de l'acide sulfurique à 40%. Le propanal est entraîné à la vapeur et identifié à l'aide de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 154–155°/C₂H₅OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique).

Diméthyl-2,4-heptadiène-2,4-al (IV). Eb. 82–83°/10 Torr, $d_4^{21,5} = 0,9077$, $n_D^{21} = 1,5089$. Rdt. env. 1–2%.

C₉H₁₄O (138,21) Calc. C 78,21 H 10,21% Tr. C 78,32 H 10,18%

IV donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Par oximation et par hydrogénation catalytique⁴), on trouve un PM. resp. de 132 et de 138 (calc. 138). Indice de brome: 230 (calc. 229). L'ozonation, effectuée à env. –10° dans le chloroforme, suivie de la scission de l'ozonide par l'eau oxygénée, conduit à l'acide propionique (identifié à l'aide de son anilide, F. 104,5–105°. Litt. [6]: F. 105°). Semi-carbazone de IV: F. 152–152,5°/C₂H₅OH.

C₁₀H₁₇ON₃ (195,27) Calc. N 21,5% Tr. N 21,55%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de IV: F. 141,5–142°/C₂H₅OH. Le spectre UV. est conforme à la structure (v. tableau II) [7].

*Éthyl-2-hexadiène-2,4-al*⁵). On introduit, en 30 min, 7,5 g d'isopropylate d'aluminium-magnésium dissous dans 60 ml de benzène anhydre, dans 72 g (1 mole) de crotonal rigoureusement anhydre. On agite vivement durant 24 h, à 0° pendant les 10 premières h et ensuite à température ordinaire. Après l'hydrolyse du catalyseur, on extrait à l'éther et fractionne l'extrait sur colonne VIGREUX. Rdt. brut 26 g (21%). Rectification finale sur colonne ABEGG: Eb. 64–66°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9024$, $n_D^{21} = 1,4915$.

Semi-carbazone: F. 199–200°/C₂H₅OH à 50%. Litt. [8]: F. 201–202°.

C₉H₁₅ON₃ (181,24) Calc. N 23,18% Tr. 23,15%

Diméthyl-2,4-hydroxy-5-heptène-2-al (V). Eb. 123,5–124,5°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9622$, $n_D^{21} = 1,4835$. Rdt. env. 2%. V donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit à un PM. 160. Par hydrogénation catalytique⁴), on trouve un PM. 152.

C₉H₁₆O₂ (156,23) Calc. C 69,19 H 10,32% Tr. C 69,35 H 10,33%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de V: F. 174°/C₂H₅OH. Le spectre UV. est conforme à la structure (v. tableau II) [7].

C₁₅H₂₀O₅N₄ (336,36) Calc. N 16,66% Tr. N 16,68%

Triméthyl-2,4,6-hydroxy-7-nonadiène-2,4-al (VI). Eb. 143–144°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9827$, $n_D^{21} = 1,4905$. Rdt. env. 1–2%. VI donne une réaction positive avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Indice de brome: 166 (calc. 163). Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITINOFF conduit à un PM. 208.

C₁₂H₂₀O₂ (196,29) Calc. C 73,43 H 10,27% Tr. 73,34 H 10,34%

Diméthyl-2,4-éthyl-3-valérolactone (VII). Eb. 118–119°/10 Torr, $d_4^{22} = 0,9915$, $n_D^{22} = 1,4610$. Rdt. 2–4%.

C₉H₁₆O₂ (156,23) Calc. C 69,19 H 10,32% Tr. C 69,20 H 10,23%

b) *Condensation du butanal selon [1]. – Butanol (XII)*. Eb. 117–119°/732 Torr. Caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate F. 64° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Rdt. env. 0,2–0,5%.

Acide butyrique (XIII). Eb. 60–62°/10 Torr. PM. déterminé par titrage: 89 (calc. 88). Rdt. env. 1–1,5%.

⁴) L'hydrogénation catalytique a été effectuée dans l'ac. acétique comme solvant et avec le Pd/C à 5% (BAKER) comme catalyseur, à température et pression ordinaires. Dans ces conditions, il y a rapidement saturation des doubles liaisons, alors que la fonction carbonyle reste pratiquement intacte [3].

⁵) Substance modèle caractérisée par la présence d'une fonction carbonyle et de deux doubles liaisons conjuguées entre elles et avec le carbonyle, préparée selon NORD & KULPINSKI [8] dont le mode opératoire a été sensiblement amélioré. Lorsqu'on opère à 50° au lieu de 0°, le rendement en diénal diminue d'env. 50%. Il apparaît alors un nouveau composé, le trimère XIV du butanal, avec un rendement d'env. 15% par rapport au butanal mis en jeu.

Ethyl-2-hexène-2-oïque (XV). Eb. 122–125°/10 Torr. PM. déterminé par titrage: 143 (calc. 142). XV est caractérisé par son anilide F. 86,5–87° (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique, préparé à l'aide de XV, obtenu par oxydation par Ag₂O de l'éthyl-2-hexène-2-al). Litt. [1]: F. 87°. Rdt. env. 0,2–0,4%.

Tripropyl-2,4,6-trioxanne ou trimère du butanal (XIV). Eb. 104–106°/16 Torr, $d_4^{22} = 0,9152$, $n_D^{22} = 1,4275$. Rdt. env. 0,2–0,5%. Litt. [9]: Eb. 105–108°/12 Torr.

C₁₂H₂₄O₃ (216,32) Calc. C 66,62 H 11,18% Tr. C 66,59 H 10,99%

XIV est dépolymérisé par chauffage en présence d'ac. sulfurique ou chlorhydrique dilués. Le butanal est identifié à l'aide de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 122–123°/C₂H₅OH (pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique). Litt. [10]: F. 122°.

Ethyl-2-hexène-2-ol (XVI). Eb. 80–82°/10 Torr, $d_4^{21} = 0,8536$, $n_D^{21} = 1,4574$. Rdt. env. 0,1–0,2%.

Identifié comme dinitro-3,5-benzoate. F. 45°/ligroïne; pas de dépression du F. du mélange avec un échantillon authentique, préparé à l'aide de XVI, obtenu par réduction de l'éthyl-2-hexène-3-al par l'isopropylate d'aluminium [11].

C₁₅H₁₈O₆N₂ (322,33) Calc. N 8,69% Tr. N 8,61%

Indice de brome de XVI: 129 (calc. 125). Par hydrogénation catalytique⁴), on trouve un PM. 130 (calc. 128), et par le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITNOFF, PM. 130.

Diéthyl-2,4-hydroxy-5-octène-2-al (XIX). Eb. 151–153°/14 Torr, $d_4^{21} = 0,9377$, $n_D^{21} = 1,4792$. Rdt. 0,5–0,8%. Réactions positives avec le réactif de TOLLENS et la liqueur de FEHLING. Indice de brome: 79 (calc. 81). Par oximation, on trouve un PM. 206 (calc. 198) et par le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITNOFF, PM. 208.

C₁₂H₂₂O₂ (198,31) Calc. C 72,70 H 11,17% Tr. C 72,62 H 11,27%

Semi-carbazone de XIX: F. 192–193°/C₂H₅OH.

C₁₃H₂₅O₂N₃ (255,37) Calc. N 16,46% Tr. N 16,40%

L'ozonation de XIX, effectuée à env. –10° dans le CHCl₃, suivie de la scission de l'ozonide par l'eau oxygénée, conduit à l'éthyl-2-hydroxy-3-hexanoïque (XXI), identifié à l'aide de son ester éthylique. Eb. 106–108°/10 Torr. Litt. [12]: Eb. 114–116°/16 Torr.

C₁₀H₂₀O₃ (188,27) Calc. C 63,80 H 10,71% Tr. C 63,25 H 10,65%

Ethyl-2-hydroxy-3-hexanal ou aldol butyrique (XVII). Eb. 107–110°/16 Torr, $d_4^{20} = 0,9352$, $n_D^{21} = 1,4386$. Rdt. 1–2%. Litt.: Eb. 105–106°/12 Torr, $d_4^{24} = 0,942$ [13]; Eb. 100–101°/10,5 Torr, $n_D^{20} = 1,4409$ [14].

Comme l'Eb. de cet aldol est très voisin de celui du tripropyl-2,4,6-trioxanne (XIV), on ne peut séparer ces deux produits par simple distillation. Pour obtenir chacun des deux composants de ce mélange à l'état pur, on peut se débarrasser resp. de XIV par dépolymérisation, et de XVII par réduction en éthyl-2-hexane-diol-1,3 (XVIII).

Ethyl-2-hexane-diol-1,3 (XVIII). Eb. 127–130°/11 Torr, $d_4^{22} = 0,9384$, $n_D^{22} = 1,4526$. Rdt. env. 0,5%. Litt. [8]: Eb. 94–96°/0,5 Torr, $d_4^{22} = 0,9384$, $n_D^{22} = 1,453$. Le spectre UV. ne présente aucun maximum d'absorption. Le dosage de l'hydrogène actif selon ZEREWITNOFF conduit à un PM. 150 (calc. 146).

C₈H₁₈O₂ (146,23) Calc. C 65,71 H 12,41% Tr. C 65,62 H 12,33%

XVIII est également obtenu à partir de l'aldol XVII. A cet effet, on ajoute à une solution de 10 g d'aldol dans 60 ml d'éther, une suspension de 2 g de LiAlH₄ dans 50 ml d'éther en l'espace de 3 h. On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué, sépare la couche organique, et distille finalement sous pression réduite. Eb. 127–130°/11 Torr.

Diacétoxy-1,3-éthyl-2-hexane par acétylation de XVIII. On chauffe à reflux pendant 12 h, 10 g de XVIII, 30 g d'anhydride acétique et 0,5 g d'ac. *p*-toluènesulfonique, et sépare le mélange par distillation. Eb. 80–82°/0,05 Torr, $d_4^{20} = 0,9622$, $n_D^{22} = 1,4352$. Litt. [8]: Eb. 87–88°/1 Torr, $d_4^{23} = 0,9759$.

C₁₂H₂₂O₄ (230,31) Calc. C 62,58 H 9,63% Tr. C 62,44 H 9,75%

Nous remercions sincèrement le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

RÉSUMÉ

La réaction fondamentale qui caractérise l'évolution du propanal et celle du butanal sous l'action de solutions aqueuses alcalines à 80–100° est l'allongement de chaîne par aldolisations linéaires, mettant successivement à contribution jusqu'à quatre molécules d'aldéhyde initial. Les composés formés subissent en grande partie, au cours de la réaction, une déshydratation plus ou moins complète qui porte d'abord sur l'hydroxyle le plus rapprochée de la fonction carbonyle.

En outre, on observe, dans une faible mesure, des réactions de CANNIZZARO et une trimérisation cyclique de l'aldéhyde initial.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. HÄUSERMANN, *Helv.* **34**, 1482 (1951).
 [2] L. K. EVANS & A. E. GILLAM, *J. chem. Soc.* **1945**, 432; P. Y. BLANC, *Helv.* **44**, 607 (1961).
 [3] P. Y. BLANC, *Helv.* **44**, 1 (1961).
 [4] R. DWORZAK & W. PRODINGER, *Mh. Chem.* **50**, 467 (1929).
 [5] S. REFORMATZKY, *Beilsteins Handbuch der org. Chemie* **19**, 389 (4^e éd., Berlin 1934).
 [6] P. W. ROBERTSON, *J. chem. Soc.* **93**, 1033 (1908).
 [7] M. NONAKA *et al.*, *Analyt. Chemistry* **31**, 875 (1959).
 [8] M. S. KULPINSKI & F. F. NORD, *J. org. Chemistry* **8**, 256 (1943).
 [9] A. FRANKE & H. WOZELKA, *Mh. Chem.* **33**, 352 (1912).
 [10] C. F. H. ALLEN, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 2955 (1930).
 [11] S. P. JACOT, Thèse, p. 66, Neuchâtel 1948.
 [12] M. MONTAGNE & M. ROCH, *Bull. Soc. chim. France* [5] **10**, 196 (1943).
 [13] S. G. POWELL & A. T. NIELSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3627 (1948).
 [14] E. SPÄTH, R. LORENZ & E. FREUND, *deutsch. chem. Ges. Ber.* **76**, 1196 (1943).

66. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes

78. Mitteilung [1]¹⁾

Untersuchung von *trans*-1-Methyl-cyclodecen-(1)-on-(6)
 auf Atropisomerie mittels einer asymmetrischen Synthese aus
 (1*S*, 9*R*, 10*R*)-10-Hydroxy-1-methansulfonyloxy-9-methyl-decalin

von H. H. Westen

(14. I. 64)

Schon vor längerer Zeit wiesen BLOMQUIST *et al.* [2] darauf hin, dass die Molekel des *trans*-Cyclononens chiral ist und nach Modellbetrachtungen in der freien Drehbarkeit ihrer Ringglieder um Einfachbindungen des Kohlenstoffringes so weit eingeschränkt zu sein scheint, dass der Übergang der Enantiomeren ineinander stark behindert wird²⁾. Es handelt sich dabei um eine Atropisomerie, die bei allen *trans*-Cycloalkenen und ihren Derivaten auftritt, wenn die Polymethylenkette aus steri-

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 589.

²⁾ Ein Versuch zur Bestätigung dieser Annahme am *trans*-Cyclononen-(1)-on-(6) wurde angekündigt [2], es sind aber keine Ergebnisse veröffentlicht.