

202 mg Natriummercaptopid VI wurden in 30 ml abs. Methanol gelöst und durch Amberlite IR 120 filtriert. Das eingedampfte Filtrat wurde an Kieselgel chromatographiert. Chloroform-Äthanol 3:1 eluierten 150 mg (83%) krist. 1-Thio-D-chinovose (VIa), Smp. 100–105° $[\alpha]_D = -11,1^\circ$ (3,5 Min.) $\rightarrow +70,7^\circ$ (119 Std.) ($c = 1$ in Wasser). IR. in KBr, SH bei 2550 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 40,00 H 6,71% Gef. C 40,10 H 6,66%

1-Desoxy-1-benzylthio- β -D-chinovose (VIb). 1,4 g Natriummercaptopid VI wurden mit 1,18 g Benzylbromid in 30 ml Äthanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht, eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. Äthanol-Chloroform 1:1 eluierten 1,55 g (83%) Benzylthio-Derivat VIb, Smp. 126°, $[\alpha]_D = -127^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in CHCl_3 : Hydroxyl bei 3356, Aromat bei 1605 und 1493 cm^{-1} . NMR.: 3,88 s (2), Benzyl- CH_2 ; 7,27 s (5), C_6H_5 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ Ber. C 57,77 H 6,71 S 11,86% Gef. C 57,86 H 6,69 S 11,88%

Triacetyl-Derivat VIc. Aus 150 mg Benzylthio-Derivat VIb mit Pyridin und Acetanhydrid 16 Std. bei 20°. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan-Äther 1:1 krist. aus Diisopropyläther 190 mg (86%) VIc, Smp. 88–89°, $[\alpha]_D = -83^\circ$ ($c = 1$ in Chloroform). IR. in KBr: Acetat bei 1750, Aromat bei 1601, 1502, 1434 cm^{-1} . NMR.: 1,25 d/6 (3) CH_3 , 2,00 s (3) OAc, 2,03 s (6) 2 OAc, 3,93 s (2) Benzyl- CH_2 ; 3,3–3,7 m (1), 4,2–4,4 m (1), 4,65–5,2 sh (3) H an C-1 bis C-5; 7,30 s (5) C_6H_5 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}$ Ber. C 57,57 H 6,16 S 8,09% Gef. C 57,76 H 6,22 S 8,13%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Fischer & E. F. Armstrong*, Ber. deutsch chem. Ges. 35, 836 (1902); *F. Micheel*, *ibid.* 63, 347 (1930); *K. Freudenberg, H. Toepffer & C. Ch. Andersen*, *ibid.* 61, 1750 (1928).
 [2] *E. Hardegger & R. M. Montavon*, Helv. 29, 1199 (1946).

156. Contribution à la connaissance des *o*-menthols et des *o*-menthones (carquéjanols et carquéjanones)

3^e communication¹⁾

par **Maria Giulia Ferretti-Alloise, André Jacot-Guillarmod** et **Yves-René Naves**

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

(15 VI 70)

Summary. The alcohols (+)-carquejanol, (–)-neocarquejanol, (–)-isocarquejanol, and (–)-neoisocarquejanol are described, and their conformations and configurations are studied by IR., NMR. and mass spectroscopies. Isocarquejanol is a mixture of conformers approximately 50:50 with, respectively, axial and equatorial OH.

Nous avons décrit, au cours des deux précédentes communications [1] [2], l'isolement par chromatographie en phase gazeuse de quatre carquéjanols optiquement actifs obtenus à partir, soit du mélange de cétones préparé par oxydation des alcools isolés à partir d'huile essentielle de carquéja, soit du produit d'équilibrage par le méthanolate de sodium de ce mélange de cétones.

L'oxydation chromique des alcools isolés nous a livré sensiblement pures les deux cétones stéréoisomères, la (+)-carquéjanone et la (–)-isocarquéjanone, définissant ainsi structuralement (CH_3 , C_3H_7 respectivement *trans* et *cis*) les couples d'alcools

¹⁾ 2^e communication, v. [1].

correspondants. Il restait dès lors à différencier les alcools selon les positions relatives de l'hydroxyle et de l'isopropyle.

Les carquéjanols ont tout d'abord été définis par quelques caractères physiques et caractérisés par leurs dinitro-3,5-benzoates. Ainsi que nous l'avons fait précédemment et en anticipant sur les conclusions du travail, nous allons leur donner leurs identités: I = carquéjanol, II = néocarquéjanol, III = isocarquéjanol, IV = néo-isocarquéjanol.

Carquéjanols	F.	n_D	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$
I	liq. (20°)	1,4686 (20°)	+ 7,9°	+ 8,85°
II	45-46°	1,4661 (26,5°)	- 49,65°	- 58,55°
III	liq. (20°)	1,4728 (20°)	- 43,55°	- 51,5°
IV	27-28°	1,4619 (47°)	- 5,0°	- 6,3°
	38-38,5°		- 5,2°	- 6,3°
Dinitro-3,5-benzoates				
I	150-151°		+ 0,78°	+ 0,98°
II	119-120°		+ 83,7°	+ 98,5°
III	118-119°		- 93,3°	- 113,4°
IV	113-114°		+ 36,8°	+ 43,8°

Le néo-isocarquéjanol a été obtenu tantôt F. 27-28°, valeur également notée par *Thomas* [3], tantôt F. 38-38,5°. Le liquide de fusion de la forme F. 27-28°, amorcé par les cristaux F. 38-38,5°, donne ces derniers.

L'un de nous a décrit [4] le néo-isocarquéjanol mélangé de 15% d'un isomère avec $\alpha_D = +21,55^\circ$. *Thomas* décrit sa préparation de néo-isocarquéjanol avec $[\alpha]_D^{21} = -79,5^\circ$. Les cétones d'oxydation ont montré, respectivement, $[\alpha]_D^{20} = -71,4^\circ$ et -61° , valeurs voisines de celle observée sur l'isocarquéjanone résultant de l'oxydation du néo-isocarquéjanol pur, de $[\alpha]_D^{20} = -5,0^\circ/-5,2^\circ$. Cette discordance des valeurs du pouvoir rotatoire de l'alcool demeure inexpiquée.

Le (\pm)-néo-isocarquéjanol a donné un dinitro-3,5-benzoate précédemment décrit [5], dont le spectre IR. est identique à celui du dinitro-3,5-benzoate $[\alpha]_D^{20} = +36,8^\circ$ mentionné dans la présente communication.

Les spectres IR. des alcools, mesurés sur des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone, présentent la bande $\nu(\text{OH})$ des monomères aux environs de 3620-3630 cm^{-1} . Avec des solutions moins diluées, ou la substance elle-même, apparaissent d'autres absorptions dues aux associations intermoléculaires par liaisons hydrogène.

La complexité de la bande d'association $\nu(\text{OH})$ traduit la coexistence de polymères variés, dimères et autres. Il est bien connu que les *o*-alkylcyclohexanols à hydroxyle équatorial s'associent plus fortement que leurs isomères à hydroxyle axial [6].

La fréquence $\nu(\text{OH})$ du monomère est, en général, plus élevée pour OH axial que pour OH équatorial [7].

Les mesures effectuées sur les carquéjanols ont donné, pour $\nu(\text{OH})$ libre (à $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$):

	cm^{-1}	cm^{-1}	
Carquéjanol	3621,0	Isocarquéjanol	3624,8
Néocarquéjanol	3627,7	Néo-isocarquéjanol	3632,6

On peut en déduire que le néocarquéjanol et le néo-isocarquéjanol sont correctement désignés car ils possèdent l'OH et l'isopropyle en *cis*, mais sans que ceci préjuge

de l'orientation équatoriale ou axiale des substituants, car les contraintes d'encombrement stérique sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Les différents modes d'associations intermoléculaires conduisent à des dimères à une ou deux liaisons et à des polymères, distingués par la fréquence $\nu(\text{OH})$ ass. [8].

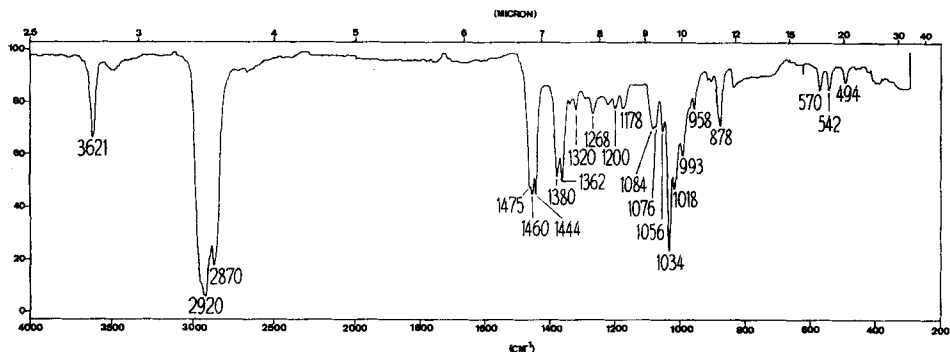


Fig. 1. Spectre IR. du carquejanol

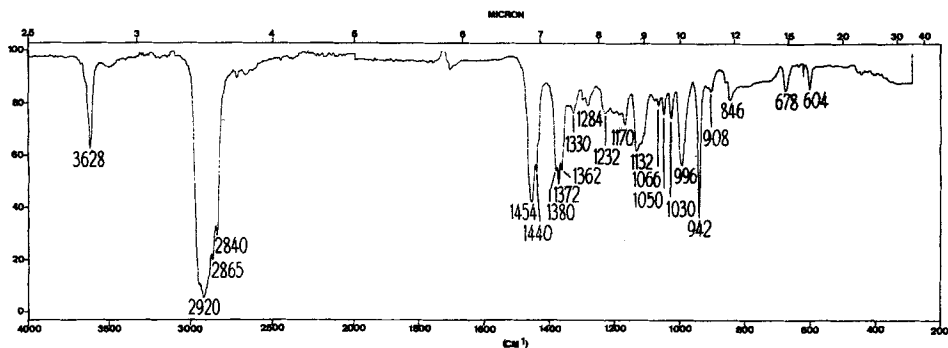


Fig. 2. Spectre IR. du néocarquejanol

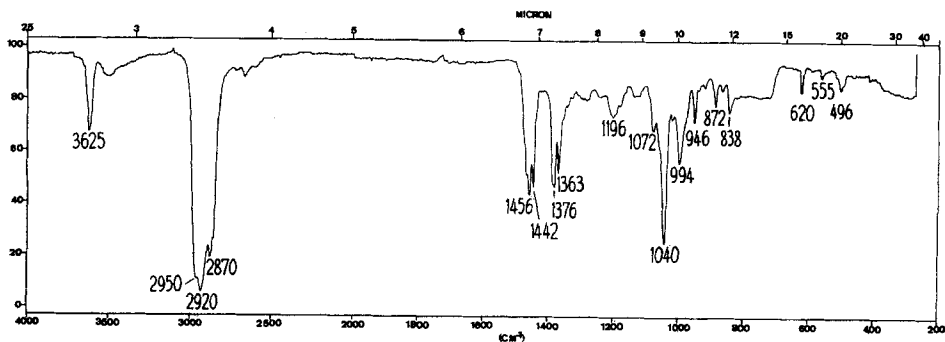


Fig. 3. Spectre IR. de l'isocarquejanol

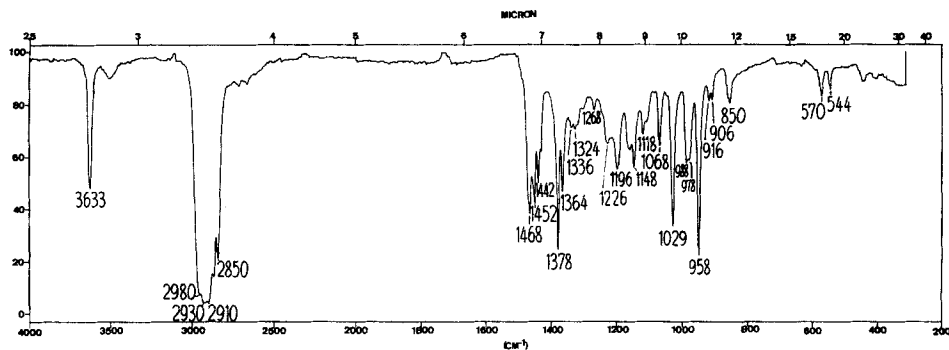


Fig. 4. Spectre IR. du néo-isocarquéjanol

Chez le dimère à une liaison, celle-ci est voisine de 3500 cm^{-1} , chez le dimère à deux liaisons et chez les polymères, de 3380 cm^{-1} . Le carquéjanol et le néo-isocarquéjanol présentent une courbe à deux sommets dans la région $\nu(\text{OH})$ ass., tandis que le néocarquéjanol et l'isocarquéjanol montrent des courbes en cloche à sommet aplati:

	cm^{-1}		cm^{-1}
Carquéjanol	3350 et 3450	Isocarquéjanol	3400 à 3420
Néocarquéjanol	3400 à 3500	Néo-isocarquéjanol	3410 et 3480

On peut supposer que la production du dimère à une liaison se trouve favorisée chez le néocarquéjanol et, à un moindre degré, chez le néo-isocarquéjanol, tandis que l'association quadrupolaire et l'existence de polymères sont favorisées chez le carquéjanol et chez l'isocarquéjanol. Voir au sujet des menthols [9].

La région d'absorption comprise entre 950 et 1050 cm^{-1} renferme, ainsi que l'on sait, la vibration de valence $\nu(\text{C}-\text{O})$ et éventuellement une vibration de déformation plane $\delta(\text{O}-\text{H})$ généralement beaucoup moins intense, et qui peut être caractérisée par deutériation. On a établi, en particulier chez des stérols, que la fréquence $\nu(\text{C}-\text{O})\text{H}$ varie selon que l'hydroxyle est axial ou équatorial [10] [11].

On relève effectivement chez les carquéjanols, dans cette région, dans le cas de solutions dans CCl_4 , les absorptions suivantes:

Carquéjanol	1034 (<i>F</i>)	993 (<i>mf</i>)	958 (<i>f</i>)
Néocarquéjanol	1030 (<i>f</i>)	996 (<i>mF</i>)	942 (<i>F</i>)
Isocarquéjanol	1040 (<i>F</i>)	994 (<i>m</i>)	946 (<i>mf</i>)
Néo-isocarquéjanol	1029 (<i>F</i>)	988–978 (crên., <i>m</i>)	958 (<i>F</i>)

et les mesures effectuées dans CS_2 ne révèlent de différence notable. L'usage de CS_2 saturé de HCl abaisse par contre de quelques unités les fréquences, mais sans modifier sensiblement les intensités relatives des absorptions [11].

On peut donc admettre qu'alors que le carquéjanol et l'isocarquéjanol possèdent essentiellement l'hydroxyle en position équatoriale, et le néocarquéjanol, en position axiale; le néo-isocarquéjanol est un mélange des conformères *a* et *e*.

L'examen des spectres de RMN. a porté d'abord sur les signaux dus au proton CHOH . Il s'agit de multiplets de la partie *X* d'un système $A_2\text{BX}$ et, dans les cas du carquéjanol, de l'isocarquéjanol et du néo-isocarquéjanol, de sextuplets évidents. On

sait qu'un déplacement des signaux vers un champ plus élevé correspond à l'orientation axiale du proton [12].

Quant aux valeurs des constantes de couplage, on peut les calculer d'après les angles dièdres des protons, en admettant une forme chaise du cycle [13].

Carquéjanol	τ à 20°	6,57 à -60°	6,50	largeur 24 Hz
Néocarquéjanol	τ à 20°	5,83 à -60°	5,73	largeur 7 Hz
Isocarquéjanol	τ à 20°	6,22 à -60°	6,19	largeur 24 Hz
Néo-isocarquéjanol	τ à 20°	5,85 à -60°	5,79	largeur 8 Hz

Thomas a indiqué au sujet du néo-isocarquéjanol $\tau = 5,93$ avec une largeur inférieure à 10 Hz.

On peut prévoir, dans une certaine mesure, les déplacements chimiques en fonction des conformations [14].

A partir des valeurs de base du cyclohexanol e 206 Hz et du cyclohexanol a 242 Hz, le calcul donne :

	OH	isopropyle	méthyle	Calc.	Tr.
Carquéjanol	e	e	e	196,5	206
Néocarquéjanol	a	e	e	235,5	250
Isocarquéjanol	e	e	a	205,5	227
Néo-isocarquéjanol	a	e	a	241	249

Ces valeurs sont relatives aux mesures effectuées à 20°.

Nous ne connaissons pas actuellement de substance convenable possédant un groupe isopropyle axial, de sorte que le calcul relatif au néo-isocarquéjanol eae nous est interdit.

Alors que les déplacements chimiques calculés pour les menthols correspondent aux valeurs expérimentales, tel n'est pas le cas ici, en raison, vraisemblablement, d'interactions entre le méthyle et l'isopropyle. On est toutefois en droit de déduire du tableau précédent que le néo-isocarquéjanol se présente presque entièrement comme conformère aea tandis que l'isocarquéjanol est approximativement constitué de proportions égales des conformères eea et aae .

Si nous considérons les largeurs de bande liées aux constantes de couplage [15], nous devons admettre que le proton $CHOH$ est axial dans le carquéjanol et l'isocarquéjanol (couplages aa , ae , aa) et équatorial chez le néocarquéjanol et le néo-isocarquéjanol (couplages ee , ea , ea). On mesure aisément, dans le spectre du carquéjanol $J_{aa} = 9,5$ Hz et $J_{ae} = 4,5$ Hz. Par contre, le spectre de l'isocarquéjanol apparaît plus complexe; il semble dû à la superposition de signaux d'un proton a et d'un proton e . Toutefois, un calcul analogue à celui fait par *Feltkamp et al.* pour déterminer les proportions des conformères à l'équilibre n'a pu être réalisé ici. L'effet de la température (entre 20° à -60°) n'est pas marquant.

Ainsi que nous l'avons constaté, J_{ee} peut être évalué à partir du spectre du néo-isocarquéjanol. Il est voisin de 2 Hz. J_{ea} , l'est donc de 4 Hz, valeur proche du J_{ae} du carquéjanol, ce qui contraste avec les observations rapportées au sujet de substances analogues [16].

Les glissements chimiques du proton $CHOR$ des dinitro-3,5-benzoates sont plus accusés que ceux des alcools, les largeurs de bande restant du même ordre de grandeur.

Carquéjanol	τ 4,88	24 Hz
Néocarquéjanol	τ 4,35	7 Hz
Isocarquéjanol	non mesuré	
Néo-isocarquéjanol	τ 4,38	8 Hz

Les groupes méthyle des alcools donnent lieu à des doublets apparents:

Carquéjanol	$\tau = 8,94$ (7 Hz)	8,96 (5,5 Hz)	9,01 (7 Hz)
Néocarquéjanol	8,93 (7,5 Hz)	8,96 (6,5 Hz)	9,08 (7 Hz)
Isocarquéjanol	8,94 (7 Hz)	8,97 (5,5 Hz)	9,09 (7,5 Hz)
Néo-isocarquéjanol	8,95 (7,5 Hz)	9,02 (6 Hz)	9,08 (7 Hz)

Le signal dû au proton hydroxylique mis en évidence après deutériation a pour $\tau = 8,72$ chez l'isocarquéjanol et 8,78 chez le néo-isocarquéjanol; il est difficilement reconnaissable chez les autres isomères.

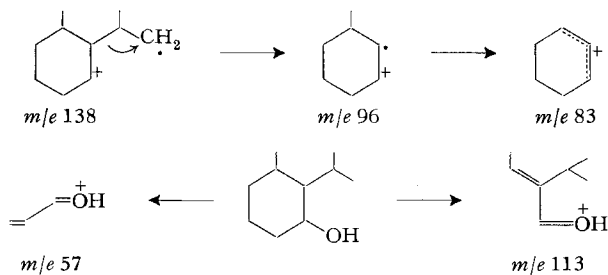
Les spectres de masse des quatre carquéjanols ont été étudiés. Celui du néo-isocarquéjanol correspond à la description qu'en a fait *Thomas*. Ceux des menthols et des carvomenthols sont connus [17].

L'abondance relative des fragments est donnée par le tableau ci-après:

perte de	H ₂ O	H ₂ O+ CH ₃	C ₃ H ₇	H ₂ O+ C ₃ H ₇	H ₂ O+ C ₄ H ₉
<i>m/e</i>	138	123	113	95	81
Carquéjanol	12	14	3	100	40
Néocarquéjanol	19	25	9	100	35
Isocarquéjanol	15	16	15	100	39
Néo-isocarquéjanol	25	22	24	100	42

La perte d'eau est facilitée chez les alcools axiaux. A défaut d'avoir étudié la deutériation, il est difficile d'approfondir l'interprétation de la fragmentation des carquéjanols. Toutefois, nous pouvons considérer, ainsi que l'a fait *Thomas*, que les fragments de *m/e* 96 et de *m/e* 83 ont pour origine vraisemblable l'ion radical *m/e* 138. Cette fragmentation est accusée chez les alcools néo.

La fragmentation avec rétention de l'oxygène qui se produit préférentiellement sur la liaison la plus substituée [18], semble peu marquée vers la droite pour le carquéjanol et le néocarquéjanol; toutefois, cette interprétation doit tenir compte de l'existence possible d'autres ions de même *m/e*.



Quant à l'effet de l'encombrement dû au groupe isopropyle, ce problème a été débattu pour diverses substances par *Stolow* [19].

Chez l'isopropylcyclohexane, le groupe axial existe en une seule conformation rotationnelle. Lorsqu'on introduit un OH en *ortho*, celui-ci s'oriente en *e* et l'un des groupes CH₃ subit ainsi une interaction répulsive du même ordre que l'interaction directe entre OH et CH₃ dans le *cis*-méthyl-3-cyclohexanol car la distance entre OH et CH₃ est du même ordre dans les deux cas. Chez le conformère avec OH et C₃H₇ *e*, l'interaction entre l'hydrogène du groupe isopropyle et OH est moindre que l'interaction entre OH et CH₃. Cette interaction favorise l'équilibre conformationnel en faveur de OH *a*/C₃H₇ *e* (voir [20]).

On s'explique dès lors à la fois les conformations privilégiées du néocarquéjanol et du néo-isocarquéjanol et l'équilibre existant entre les deux conformations de l'isocarquéjanol, le groupe isopropyle ayant sensiblement le même encombrement que le groupe méthyle.

La difficulté de saponification de l'acétate de néo-isocarquéjanyle correspond à l'orientation axiale C–O [21].

En résumé, le carquéjanol possède OH *e*; le néocarquéjanol et le néo-isocarquéjanol, OH *a* tandis que l'isocarquéjanol apparaît comme un mélange en proportions voisines de conformères OH *a* et OH *e*. Le seul élément dissonnant dans les considérations utilisées ici est l'existence d'une forte absorption OH *e* (1029 cm⁻¹) dans le spectre du néo-isocarquéjanol.

Partie expérimentale. – *Appareillages utilisés*, voir [2].

Carquéjanols.

C ₁₀ H ₂₀ O (156,12)	Calc. C 76,86 H 12,90%	Carquéjanol	Tr. C 76,96 H 13,04%
		Néocarquéjanol	„ „ 76,90 „ 13,04%
		Isocarquéjanol	„ „ 76,82 „ 12,96%
		Néo-isocarquéjanol	„ „ 76,94 „ 13,02%

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le benzène avec *c* = 2 et dans le chloroforme avec *c* = 0,6.

Dinitro-3,5-benzoates (DNB). Ils ont été préparés de la manière usuelle avec le chlorure de dinitro-3,5-benzoyle et un excès de pyridine et recristallisés dans l'éther de pétrole E. 60–80°. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme avec *c* = 0,1 à 1.

C ₁₇ H ₂₂ N ₂ O ₆ (350,36)	Calc. C 58,27 H 6,33 N 8,00%
DNB du carquéjanol	Tr. „ 58,31 „ 6,55 „ 7,99%
DNB du néocarquéjanol	„ „ 58,43 „ 6,37 „ 8,04%
DNB de l'isocarquéjanol	„ „ 58,36 „ 6,44 „ 8,03%
DNB du néo-isocarquéjanol	„ „ 58,29 „ 6,52 „ 7,92%

Phtalate acide du néo-isocarquéjanol. 2,5 g d'alcool, 5 g d'anhydride phtalique et 12,5 ml de pyridine ont été portés 4 h au reflux. Le produit obtenu, recristallisé dans l'éthanol à 70%, F. 203 à 204°.

C ₁₈ H ₂₄ O ₄ (304,37)	Calc. C 71,02 H 7,95%	Tr. C 71,24 H 8,15%
---	-----------------------	---------------------

1,2 g de phtalate et 1,45 g de (–)-strychnine ont été mélangés en présence de 10 ml d'éthanol. Le produit, recristallisé dans le même solvant, F. 225–226°.

C ₃₉ H ₄₆ N ₄ O ₆ (666,79)	Calc. C 69,54 H 6,96 N 8,40%	Tr. C 69,70 H 7,04 N 8,36%
--	------------------------------	----------------------------

Néo-isocarquéjanol à partir de son dinitro-3,5-benzoate. 0,2 g d'ester, 0,3 g HOK et 5 ml de méthanol ont été portés 20 mn à reflux. L'alcool obtenu F. 38–38,5°; son spectre IR. est identique à celui de l'échantillon issu de la chromatographie en phase gazeuse.

Spectres IR. des carquéjanols. Ils ont été mesurés sous une épaisseur voisine de 12 μ sur les alcools liquides ou surfondu, avec des solutions à 1%, soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans le sulfure de carbone ou dans le sulfure de carbone saturé de gaz chlorhydrique, sous une épaisseur de 0,5 mm.

La région de 3200 à 3700 cm^{-1} a été étudiée avec les solutions dans le tétrachlorure de carbone avec une expansion d'échelle de 5 et une réduction du gain de 3,3 à 2,0 sur appareil *Perkin-Elmer* à réseaux modèle 221 (voir figures).

Dans la région d'opacité du CCl_4 , étudiée par l'emploi du CS_2 , on observe les bandes suivantes:

Carquéjanol	837 (m)	Isocarquéjanol	838 (m)
Néocarquéjanol	804 (m)	Néo-isocarquéjanol	810 (m)

Spectres de RMN. Ils ont été déterminés à 60 Mc, sur des solutions dans le deutériochloroforme, le tétraméthylsilane servant de référence; ils ont été répétés après deutériation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M.-G. Ferretti-Alloise, A. Jacot-Guillarmod & Y.-R. Naves*, *Helv.* 53, 551 (1970).
- [2] *M.-G. Ferretti-Alloise, A. Jacot-Guillarmod & Y.-R. Naves*, *Helv.* 53, 201 (1970).
- [3] *A. F. Thomas*, *Helv.* 50, 977 (1967).
- [4] *Y. R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France*, 1959, 1875.
- [5] *Y. R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France*, 1959, 1941.
- [6] *Y. R. Naves & J. Lecomte*, *Bull. Soc. chim. France*, 1955, 794; *J. Lecomte*, dans *S. Flügge*, «Handbuch der Physik», vol. XXVI, p.461, Springer Verlag, Berlin 1958; *G. Chiurdoglu, A. Cardon & W. Masschelein*, *Bull. Soc. chim. belg.* 68, 388 (1959); *G. Chiurdoglu & W. Masschelein*, *ibid.*, 68, 484 (1959).
- [7] *I. L. Allsop, A. R. H. Cole, D. E. White & R. L. S. Willix*, *J. chem. Soc.* 1956, 48, 68; *A. R. H. Cole, G. T. A. Müller, D. W. Thornton & R. L. S. Willix*, *ibid.* 1959, 1218; *A. R. H. Cole, P. R. Jefferies & G. T. A. Müller*, *ibid.* 1959, 1222; *Y.-R. Naves*, *Helv.* 38, 309, 1618 (1964); *H. S. Haron & C. P. Rader*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3046 (1963).
- [8] *F. A. Smith & R. C. Creitz*, *J. Research Nat. Bur. Standards*, 46, 145 (1951); *L. P. Kuhn*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4323 (1954).
- [9] *W. Hüchel & J. Kurz*, *Liebigs Ann. Chem.* 675, 212 (1961).
- [10] *A. Fürst, H. H. Kuhn, R. Scotini & H. H. Günthard*, *Helv.* 35, 951 (1952); *A. R. Cole*, *J. chem. Soc.* 1952, 4969; *A. R. Cole, R. N. Jones & K. O. Dobriner*, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 557 (1952); *W. G. Dauben, H. Hoerger & N. K. Freeman*, *ibid.* 74, 5206 (1952); *H. H. Zeiss & M. Tsuitsui*, *ibid.* 75, 897 (1953); *H. Rosenkrantz & I. Zabor*, *ibid.* 75, 903 (1953); *W. Hüchel & Y. Riad*, *Liebigs Ann. Chem.* 637, 33 (1960); *W. Hüchel & J. Kurz*, *ibid.* 645, 200 (1961); *Y. R. Naves*, *Helv.* 47, 309, 1618 (1964).
- [11] *W. Hüchel & P. Heinzelmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 687, 88 (1965).
- [12] *J. A. Pople, W. G. Schneider & A. J. Bernstein*, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», pp.400, 407, 410, McGraw Hill Book Co, Inc., New-York 1959; *L. M. Jackman*, «Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry», p.117, Pergamon Press, New-York & London 1959; *J. Parello, P. Longevialle, W. Wetter & J. A. McCloskey*, *Bull. Soc. chim. France*, 1963, 2789; *A. Pavia, P. Potin, F. Winternitz & R. Wylde*, *ibid.* 1964, 459; *Y. R. Naves*, *Helv.* 47, 309, 1618 (1964); *H. Felthamp, N. C. Franklin, F. Koch & Tran Nhut Thanh*, *Liebigs Ann. Chem.* 707, 87 (1967); *H. Felthamp & N. C. Franklin*, *Tetrahedron* 21, 1541 (1965); *P. Teisseire, A. Galfré, M. Plattier & B. Corbier*, *Recherches (Etabl. Roure-Bertrand Fils & Justin Dupont, Paris)* 15, 65 (1966); *H. Schmidt, M. Mühlstädt & H. C. Fleming*, *Chem. Ber.* 102, 122 (1969).
- [13] *M. Karplus*, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959); *K. L. Williamson & W. J. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4623 (1961); *R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough & K. A. McLaughlan*, *J. chem. Soc.*, 1962, 3699; *P. Teisseire, A. Galfré, M. Plattier & B. Corbier*, *Recherches (Etabl. Roure-Bertrand Fils & Justin Dupont, Paris)* 15, 70 (1966).
- [14] *E. L. Eliel, M. H. Gianni, T. H. Williams & J. B. Stothers*, *Tetrahedron Letters* 1962, 741; *S. H. Schroeter & E. L. Eliel*, *J. org. Chemistry* 30, 1 (1965); *E. L. Eliel & F. J. Biros*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3340 (1966).
- [15] *H. Felthamp & N. C. Franklin*, *Liebigs Ann. Chem.*, 683, 55 (1965); *H. Felthamp, N. C. Franklin, K. D. Thomas & W. Brügel*, *ibid.* 683, 64 (1965); *H. Felthamp, N. C. Franklin, W. Kraus & W. Brügel*, *ibid.* 683, 75 (1965); *H. Felthamp, N. C. Franklin, H. Hanack & K. W. Heinz*, *Tetrahedron Letters* 1964, 3535; *H. Felthamp & N. C. Franklin*, *Tetrahedron* 21, 1541 (1965); *Y. R. Naves*, *Helv.* 47, 1618 (1964).

- [16] *H. Felthamp & N. C. Franklin*, *Tetrahedron* **21**, 1545 (1965); *D. H. Williams & N. S. Bhacca*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2742 (1964).
- [17] *A. F. Thomas & B. Willhalm*, *J. chem. Soc.*, B 1966, 219.
- [18] *H. Budziewicki, C. Djerassi & D. H. Williams*, «Interpretation of Mass-Spectra of Organic Compounds», p. 41, Holden Day, Inc., San Francisco 1964.
- [19] *R. D. Stolow*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2170 (1964).
- [20] *S. Yamana*, *Bull. chem. Soc. Japan*, **34**, 1414 (1961).
- [21] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, p. 79, Interscience Publish., New-York 1965.

157. Chaleurs d'adsorption de quelques cycloalcanes sur du silicagel par chromatographie gaz-solide

par **C. Jeanneret²⁾**, **J. G. Fernandez-Garcia¹⁾**, **H. P. Stauffer²⁾**
et **C. G. Boissonnas¹⁾**

Laboratoire de chimie-physique, Université de Neuchâtel, et
Laboratoire de recherches des *Fabriques de Tabac Réunies S.A.*, Serrières-Neuchâtel

(23 VI 70)

Summary. Heats of adsorption on silicagel, for different cycloalcanes, have been measured by gas-solid chromatography. The experiments were carried out between 180 and 210 °C. Values based on the corresponding retention times and temperature parameters for cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, and cyclooctane were found to be 7.5, 8.3, 10.0 and 11.5 kcal/mole, respectively.

Dans le cadre d'une étude des propriétés thermodynamiques des cycloalcanes, nous avons mesuré la chaleur d'adsorption, sur le silicagel, des cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane et cyclooctane. Dans ce but, nous avons déterminé, par chromatographie en phase gazeuse, les temps de rétention de ces substances. Comme cela a été exposé par plusieurs auteurs [1] [2] [3], on peut appliquer l'équation de *Clapeyron* sous la forme:

$$-\left[\frac{d \ln p}{d(1/T)}\right] = \left[\frac{d \ln t}{d(1/T)}\right] = \Delta H/R \quad \text{ou} \quad \ln t = -\Delta H/R T + C, \quad (1)$$

où p est la pression de vapeur, T , la température absolue, t , le temps de rétention, durée corrigée de passage de la substance dans la colonne, ΔH , la chaleur d'adsorption et C , une constante d'intégration. Comme on le voit, on fait l'hypothèse que la substance adsorbée est constamment en équilibre avec sa vapeur et que la vitesse de vaporisation est proportionnelle à la pression de vapeur.

Les temps de rétention introduits dans ces expressions sont corrigés du fait que la température du débitmètre n'est pas celle de la colonne et que, d'autre part, la pression du gaz porteur, à l'entrée, est plus grande qu'à la sortie de la colonne [4].

La comparaison des mesures calorimétriques directes avec les valeurs trouvées par chromatographie est satisfaisante [1] [3] [5].

Nous avons utilisé un chromatographe à gaz avec détecteur à conductibilité thermique³⁾. Le gaz porteur est de l'hélium avec un débit de 30 ml/min (STP). Le silicagel adsorbant est introduit

¹⁾ Laboratoire de chimie physique, Université de Neuchâtel.

²⁾ Laboratoire de recherches des *Fabriques de Tabac Réunies S.A.*, Serrières-Neuchâtel.

³⁾ *Perkin-Elmer* 116E.