

ERRATA

- Page 14. 4^{me}-5^{me} ligne à partir du bas : lire « iso-agathène-dicarbonique » au lieu de « iso-agathène ».
- Page 15. 4^{me} ligne à partir du haut : lire « iso-agathène-dicarbonique » au lieu de « agathène-dicarbonique ».
- Page 23. 13^{me} ligne à partir du bas : lire « sont » au lieu de « étant ».
10^{me} ligne à partir du bas : lire « partant » au lieu de « partent ».
8^{me} ligne à partir du bas : lire « sont » au lieu de « étant ».
- Page 27. Sous la formule XVIII lire : « C¹⁷ H²⁶ O⁵ » au lieu de « C¹⁷ H² O⁵ ».

Contribution à l'étude de l'acide agathènedicarbonique

Thèse

PRÉSENTÉE

A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE, ZÜRICH,
POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES TECHNIQUES

PAR

ALFRED TALLICHET

ING. CHIM. DIPL. E. P. F. D'ORBE (VAUD)

Rapporteur : M. le Prof. Dr L. Ruzicka

Corapporteur : M. le Prof. Dr H. E. Fierz

LAUSANNE
IMPRIMERIE A. BOVARD-GIDDEY
MAUPAS, 7

1933

À ma Mère

Je tiens à exprimer à Monsieur le professeur docteur L. Ruzicka, l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'aide efficace qu'il a eu l'amabilité de m'accorder pour l'exécution du présent travail.

Contribution à l'étude de l'acide agathène-dicarbonique

Le présent travail a pour but d'apporter des éclaircissements complémentaires aux travaux déjà faits par L. Ruzicka et ses collaborateurs, afin de pouvoir établir une formule de constitution de l'acide agathène-dicarbonique.

En premier lieu nous avons à dire pourquoi L. Ruzicka et ses élèves ont adopté l'appellation acide agathène-dicarbonique. Cet acide, que l'on trouve dans les copals de Kauri et de Manille mous et durs, est un produit caractérisant ces trois copals. Or, ces trois copals proviennent de la résine d'arbres de la famille de l'Agathis. Se basant sur ce fait L. Ruzicka a proposé et introduit l'appellation agathique à l'encontre des autres auteurs qui ont proposé d'autres noms : par exemple « Mankopalinsäure » et autres, de Tschirch et Koch, « Kopaldicarbonsäure » de Hormann et Kroll et « Mankopalolsäure » de Scheiber. Quand des travaux ultérieurs à ceux des auteurs mentionnés ci-dessus, eurent démontré que les formules attribuées aux acides précédemment cités, étaient fausses, L. Ruzicka adopta la nouvelle appellation. Il jugeait en outre que des noms comme « Mankopalinsäure » ou « Mankopalolsäure » seraient susceptibles de faire croire à la présence de l'acide dans une seule espèce de copal. Il faut également reconnaître que la présence de syllabes telles que « ol » ou « in », syllabes ayant une signification particulière en terminologie, peut induire en erreur quant à la constitution de l'acide agathène-dicarbonique. L'appellation « Kopaldicarbonsäure » est au contraire trop vague et ferait croire que cet acide est caractéristique pour tous les copals, ce qui est loin d'être le cas.

Désirant comparer et critiquer les travaux parus jusqu'à ce jour au sujet de cet acide, je commence mon exposé par une partie historique.

Dans les dernières années du siècle dernier et au début de celui-ci, plusieurs travaux traitant des acides résineux des dits copals ont été publiés.

Tschirch et Koch (1) ont été les premiers à publier un travail complet sur la manière de traiter les parties acides du copal de Manille mou. Ils séparent les parties acides solubles dans l'éther au moyen d'extractions successives avec des solutions de carbonate d'ammonium, de carbonate et d'hydroxyde de sodium.

De cette façon ils arrivent à isoler les acides suivants ; d'abord un acide $C^8 H^{12} O_2$, amorphe, nommé par Tschirch et Koch « Mankopalensäure » et dont le point de fusion est 100-105°, puis un acide $C^8 H^{14} O_2$ d'un point de fusion 175° « Mankopalinsäure » et deux acides $C^{10} H^{18} O_2$ fondant à environ 85° et nommés par les auteurs « α — et β — Mankopalolsäure ».

Quelques années plus tard Richmond (2) réussit à isoler un acide $C^{10} H^{15} O_2$ dont le point de fusion est de 185-187°. Ces premières recherches sur les acides du copal de Manille ne peuvent nous donner que de vagues aperçus sur les acides contenus dans cette résine.

D'après les travaux ultérieurs de L. Ruzicka et de ses collaborateurs ainsi que d'après ceux des autres auteurs, on se rend compte que ni Tschirch, ni Richmond n'ont eu entre les mains des produits purs. Les points de fusion indiqués dans leurs communications en témoignent et il en résulte que les formules indiquées par eux ne nous montrent que les proportions dans lesquelles les trois éléments carbone, hydrogène et oxygène se trouvent dans la molécule, car aucune mesure indiquant la grandeur de la molécule n'a été faite, pourtant la détermination exacte du poids moléculaire eut été de la plus grande utilité. Si la formule que Richmond donne est exactement la moitié de la formule actuellement admise, j'attribue ceci à un pur hasard, car son acide n'était pas pur.

Presque vingt ans après ont paru coup sur coup trois publications sur l'acide agathène-dicarbonique.

Les premiers L. Ruzicka, R. Steiger et H. Schinz (3) sans chercher à isoler par des extractions successives les divers composants du copal de Manille, essayent la distillation sèche de ce dernier.

Cette méthode employée jadis pour obtenir l'acide abiétique à partir de la colophane, ne peut être employée dans le cas du copal de Manille, car un violent dégagement gazeux (en majeure partie dioxyde de carbone) prouve qu'une décomposition a lieu. Comme il sera prouvé plus tard, c'est une décarboxylation qui se produit.

(1) Ar. d. Pharm. 240, 202. (1902).

(2) C. 1910, II. 1053.

(3) Helv. IX, 962. (1926).

Afin de rendre distillables les parties acides solubles dans l'acétone et l'éther, les auteurs les transforment en éthers méthyliques par l'intermédiaire des sels d'argent et du jodure de méthyl.

L. Ruzicka et ses collaborateurs arrivent alors à isoler par distillation les éthers méthyliques des acides $C_{20}H_{30}O_4$ et $C_{19}H_{30}O_2$ ce dernier étant probablement le produit de décarboxylation du premier. Ayant essayé la déshydrogénation de leurs produits avec du soufre L. Ruzicka et ses collaborateurs obtiennent deux carbures, l'un $C_{13}H_{14}$ et l'autre $C_{16}H_{14}$. Se basant sur une oxydation ils admettent que le premier est un éthyl-méthyl-naphtalène, tandis que le second se révèle identique avec le dérivé du phénanthrène obtenu, par L. Ruzicka et Fr. Balas (1), par déshydrogénation de l'acide dextro-pimarique et nommé par eux pimanthrène.

L'année d'après publient leurs travaux P. Horrmann et Kroll (2) d'un côté et J. Scheiber (3) d'un autre.

Scheiber nous décrit un diacide fondant à 204° , donc pur, et auquel il attribue la formule $C_{19}H_{30}O_4$. Horrmann et Kroll arrivent également à purifier le diacide et à l'amener à son vrai point de fusion $203-204^{\circ}$. Se basant sur diverses analyses, titrations et déterminations du poids moléculaire ils optent pour la formule $C_{20}H_{32}O_4$.

Il est intéressant d'observer que ces derniers auteurs tout en décrivant le même produit et l'ayant tous deux amené au même degré de pureté, trouvent des formules différentes.

Ceci provient tout d'abord de la difficulté qu'il y a d'obtenir une combustion complète de l'acide agathène-dicarbonique et en outre de ce que dans une molécule de la grandeur de celle que nous avons, devant nous, deux atomes d'hydrogène de plus ou de moins ne changent pas suffisamment les pourcentages et ne permettent donc pas de faire une distinction entre les deux formules, à moins que l'analyse ne soit faite avec toutes les précautions nécessaires et extrêmement soigneusement.

Dans une communication parue en 1929 L. Ruzicka et J. R. Hosking (4) nous font connaître d'une manière indiscutable la formule brute définitive de l'acide agathène-dicarbonique. Ils commencent par l'étude des parties acides des trois copals, copals de Manille mou et dur et copal de Kauri. Au début ils employent des méthodes surannées, qu'ils modifient ensuite pour créer une méthode d'extraction résultant de la combinaison des méthodes modifiées de Scheiber et de Horrmann. Cette méthode permet

(1) Helv. VI, 677. (1923) et Helv. VII, 875 (1924).

(2) Ar. d. Pharm. 265, 214 (1927).

(3) A. 453, 52. (1927).

(4) A. 469, 147. (1929).

d'extraire avec un rendement de 13 à 15 % l'acide agathène-dicarbonique à partir du copal de Manille dur.

Le fait que, dans les communications antérieures, les divers auteurs considéraient les acides extraits des trois copals comme non identiques et donnaient des points de fusion et des formules différentes pour chacun d'eux, a poussé L. Ruzicka et J. R. Hosking à étudier de près la question.

Employant, autant que cela était rationnel, les méthodes mêmes de ces divers auteurs L. Ruzicka et J. R. Hosking arrivent non seulement à isoler à partir des diverses fractions du même copal, l'acide agathène-dicarbonique fondant à 203-204°, mais arrivent même à l'isoler à partir de chacun des trois copals de la famille Agathis. En faisant le point de fusion du mélange on n'observe pas de dépression. Laisant un échantillon de chacun des trois produits cristalliser lentement on obtient des cristaux relativement bien formés. L'analyse cristallographique de ces derniers a montré que les formes de ces trois échantillons étaient les mêmes.

Le pouvoir rotatoire par contre varie légèrement de l'un des produits à l'autre. Le diacide extrait du copal de Kauri a un pouvoir rotatoire variant de +52 à +56° et celui extrait du copal de Manille dur de +53 à +58° en solution alcoolique de 3 à 5 %.

Le fait, que le pouvoir rotatoire de l'acide extrait des divers copals subit de légères variations, ne nous oblige pas à conclure à l'existence d'une différence fondamentale entre ces produits.

Il est possible que le diacide en question soit contenu dans les différents copals sous forme d'un mélange d'isomères, ayant des pouvoirs rotatoires légèrement différents les uns des autres. D'autre part il a été observé lors des recherches faites avec l'acide abiétique que la moindre déviation d'une méthode de travail peut provoquer un changement du pouvoir rotatoire. Il est également possible que les deux facteurs en question soient cause des légères variations précédemment citées.

Afin d'éliminer tout doute au sujet de l'identité des diacides extraits des trois copals L. Ruzicka et J. R. Hosking les traitent séparément. Ils comparent entre eux les divers dérivés et chaque fois, que ce soient les éthers, les dérivés hydrogénés, les produits de décarboxylation et leurs dérivés, les propriétés et les constantes physiques ont été constamment identiques entre elles.

Pour déterminer avec certitude la forme brute de l'acide agathène-dicarbonique, M. Furter a fait lui-même une série de micro-combustions des divers produits préparés par L. Ruzicka et J. R. Hosking. Les résultats des micro-combustions de l'acide

agathène-dicarbonique, ne permettent pas de discerner avec certitude entre les deux formules suivantes: $C_{20}H_{30}O_4$ et $C_{20}H_{28}O_4$, les pourcentages de carbone et d'hydrogène trouvés se plaçant entre les deux pourcentages théoriques. Les résultats des combustions du produit de décarboxylation de l'acide agathène-dicarbonique c. à d. de l'acide nor-agathène-carbonique font pencher la balance en faveur de la première des formules, de celle donc qui est la plus riche en hydrogène, car on trouve pour cet acide la formule $C_{19}H_{30}O_2$.

J'ai cité plus haut les résultats des premières déshydrogénations, nous venons de voir que l'on peut facilement décarboxyler partiellement l'acide agathène-dicarbonique ; il nous reste encore à dire que, soumis à l'hydrogénation catalytique, le diacide, ou son produit de décarboxylation, l'acide nor-agathène-carbonique absorbe rapidement à température normale, dissous, soit dans de l'acide acétique glacial, soit dans de l'acétate d'éthyl, deux molécules d'hydrogène. Cela appuie le résultat obtenu lors de la détermination de la réfraction moléculaire des éthers de ces acides, résultat d'après lequel la molécule de l'acide agathène-dicarbonique devait contenir deux doubles-liasons.

En résumé, nous venons de voir que l'acide agathène-dicarbonique est un corps bicyclique, doublement non saturé et qu'il a un groupe carboxyle faiblement lié.

Voyons maintenant quels nouveaux renseignements nous sont fournis par l'étude approfondie de la déshydrogénation et de la cyclisation de l'acide agathène-dicarbonique (1).

L'acide agathène-dicarbonique $C_{20}H_{30}O_4$ (2) donne, déshydrogéné avec du soufre, comme auparavant avait été déshydrogéné le copal de Manille (3), exactement les mêmes produits. Nous retrouvons le pimanthrène et un carbure $C_{13}H_{14}$, considéré au début comme éthyl-méthyl-naphtalène et reconnu par la suite comme étant le 1,5,6-triméthyl-naphtalène.

(1) L. Ruzicka et J. R. Hosking *Helv.* XIII, 1402. (1930).

(2) L. Ruzicka et J. R. Hosking *A.* 469, 147. (1929) ont établi avec certitude la formule de l'acide agathène dicarbonique. En 1928 a paru la thèse de Th. Kœnig faite à Braunschweig sous la direction du prof. Horrmann. Kœnig rejette l'ancienne formule $C_{20}H_{32}O_4$ donnée par Horrmann et se basant sur ses propres résultats soutient la formule $C_{20}H_{30}O_4$. Malheureusement pour lui, si l'on regarde les pourcentages de carbone et d'hydrogène, l'on s'aperçoit que les valeurs théoriques correspondant aux deux formules en question se trouvent entre les extrêmes de ses résultats. Ainsi pour $C_{20}H_{32}O_4$ nous avons 71,37 % C et 9,68 % H et pour $C_{20}H_{30}O_4$ 71,81 % C et 9,04 % H, tandis que Kœnig a des valeurs allant de 71,1 à 71,7 % pour le C et de 9,4 à 9,9 % pour le H. Il est absolument impossible d'établir une formule avec des résultats présentant un tel écart entre eux.

(3) L. Ruzicka, R. Steiger et H. Schinz. *Helv.* IX, 962. (1926).

En appliquant à l'acide agathène-dicarbonique, ou au copal même, la méthode de déshydrogénation au sélénium de Diels on retrouve ces deux carbures. Par les picrates on arrive en outre à isoler deux autres carbures. L'un de ces deux derniers contenu dans la fraction supérieure n'a pu être amené à l'état de pureté désiré, son picrate fondant à 210° semble n'être pas stable. Le second des carbures dont le point d'ébullition est légèrement inférieur à celui du pimanthrène a pu être purifié et analysé. Ce carbure dont la formule est $C^{17}H^{20}$ n'a été trouvé que lors des déshydrogénations au sélénium, dans celles avec du soufre on n'en a pas trouvé la moindre trace.

Plus haut, en citant les résultats des déshydrogénations faites par L. Ruzicka et ses collaborateurs, j'ai dit qu'ils avaient isolé le pimanthrène comme un des produits de déshydrogénation.

Je voudrais rapidement attirer l'attention sur une affirmation de Th. Koenig (1). Il prétend avoir par décarboxylation, et ensuite par déshydrogénation, obtenu d'abord le déca-hydro-rétène et ensuite le rétène même. Les constantes, par lui indiquées, sont bien celles du rétène et de son picrate et styphnate. Or, jamais L. Ruzicka et ses collaborateurs n'ont observé dans les nombreuses déshydrogénations de l'acide agathène-dicarbonique ou du copal la moindre trace de rétène.

Je n'arrive pas à m'expliquer d'où peut provenir l'erreur de Th. Koenig, surtout que Scheiber et Webel (2) décrivent des déshydrogénations de divers copals avec du soufre et disent que la transformation de ces copals en rétène est tout à fait incertaine et pour certains d'entre eux absolument impossible.

Dans la communication citée plus haut, L. Ruzicka R. Steiger et H. Schinz disent que le pimanthrène par eux obtenu n'est pas identique avec le 1,7-diméthyl-phénanthrène, que M. Meyer (3) a obtenu en faisant passer des vapeurs surchauffées de rétène sur un fil de fer chauffé au rouge. Ce n'est que beaucoup plus tard, lors de la répétition de cette opération, qu'ils se sont aperçus avoir été induits en erreur.

L. Ruzicka et ses collaborateurs, détournés par cette communication erronée, de leur première idée que dans le pimanthrène les deux groupes méthyls occupent les mêmes places que le groupe méthyl et le groupe isopropyl dans le rétène, n'ont pas poursuivis les réactions de dégradation du pimanthrène.

Un premier pas fut fait par l'obtention d'une ortho-chinone en oxydant le pimanthrène par l'anhydride chromique ; cela prou-

(1) Dissertation, Braunschweig.

(2) Farbe und Lacke 1925, 50 und 64 ; C. 1925. I. 1816.

(3) Z. angew. Ch. 37, 769 (1924).

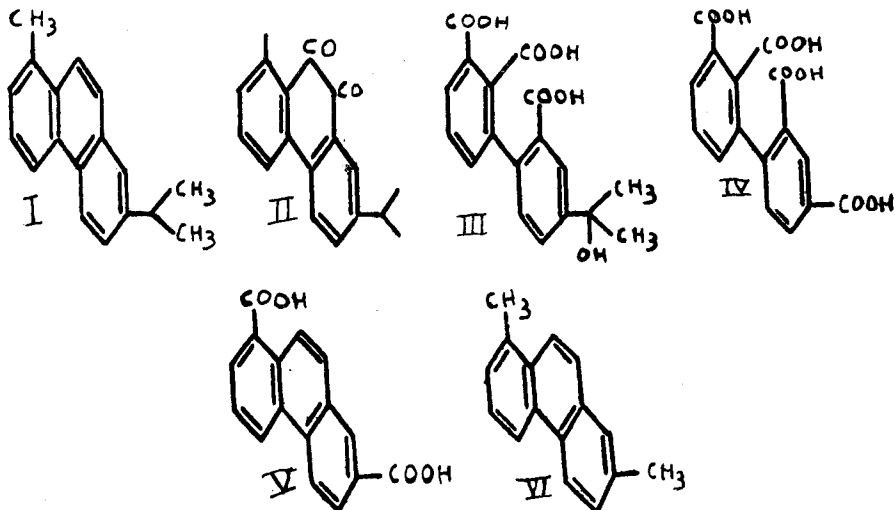
vait que les positions 9 et 10 étaient libres de chaînes latérales, comme c'est le cas chez le rétène.

La position des chaînes latérales du rétène était connue grâce aux travaux de nombreux auteurs (1) qui ont établi que c'est du 1-méthyl-7-iso-propyl-phénanthrène.

S'étant aperçus des données erronées de H. Meyer, L. Ruzicka et ses collaborateurs commencent immédiatement une série de réactions afin d'établir la formule du pimanthrène. Ils étudient deux méthodes d'oxydation sur le rétène et ayant obtenu de bons résultats, les appliquent au pimanthrène.

La première méthode, celle de Bucher (voir plus haut), consiste à oxyder la quinone de rétène, en solution dans la pyridine, par le permanganate de potassium.

On obtient de cette façon un tri-acide (III) qui, oxydé à son tour par l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique glacial livré, éthérifié et purifié, l'éther méthylique du tétra-acide (IV).



Comme seconde méthode d'oxydation, fut employée une méthode jusqu'alors appliquée seulement aux carbures naphthaléniques (2). C'est une méthode d'oxydation par le ferricyanure de potassium en milieu alcalin. On obtient ainsi deux produits, le premier difficilement soluble dans l'alcool méthylique, éthérifié livre

(1) Bamberger et Hooker, A. 229, 102 (1885); Fortner, M. 25, 452 (1904); Lux, M. 29, 763, (1908); Bucher, Am. Soc. 32, 374 (1910).

(2) Weissgerber et Kruber, B. 52, 352 (1919); L. Ruzicka et J. R. Hosking, Helv. XIII, 1411.

le même éther méthylique du tetra-acide (IV) trouvé lors de l'oxydation par la méthode Bucher. C'est l'éther méthylique de l'acide diphenyl-1,2,1',3',-tétracarbone dont le point de fusion est 153-154°.

Le second produit, facilement soluble dans l'alcool méthylique, s'est trouvé être l'acide phénanthrène-1,7-dicarbonique (V), dont l'éther méthylique fond 151-152°.

Ces deux méthodes d'oxydation appliquées au pimanthrène donnèrent comme produits finaux les acides IV et V. Par là fut prouvé que le pimanthrène est un 1,7-diméthyl-phénanthrène.

En outre L. Ruzicka et H. Waldmann (1) et R. D. Haworth (2) ont publié des travaux sur la synthèse de ce carbure, ces travaux ne font que confirmer les résultats que je viens de citer.

Comme je l'ai déjà dit le tri-méthyl-1,5,6-naphtalène fut d'abord considéré comme un éthyl-méthyl-naphtalène. La raison de cette erreur réside dans l'oxydation du carbure, cette oxydation pas assez énergiquement menée a livré un mélange d'acides-méthyl-naphtalène-dicarboniques. Plus tard en refaisant plus énergiquement cette oxydation les auteurs sont arrivés à obtenir un acide naphtalène tricarbonique.

Cependant, en comparant les picrates et les styphnates de leur carbure L. Ruzicka et J. R. Hosking se sont aperçus qu'ils étaient identiques avec ceux du produit obtenu par I. M. Heilbron (3) par déshydrogénation du squalène. I. M. Heilbron avait déjà partiellement, par dégradation, établi la formule de ce carbure. Il ne restait plus qu'à déterminer les positions respectives des deux groupes méthyls. Deux possibilités se présentaient, les deux furent synthétisées dans les laboratoires du professeur L. Ruzicka et après comparaison des picrates et styphnates, il fut établi que le carbure $C^{13}H^{14}$ était le triméthyl-1,5,6,-naphtalène. Ce carbure a une très grande importance car il fut retrouvé plus tard lors des déshydrogénations de divers autres corps.

L. Ruzicka et M. M. Janot (4) ont étudié un dialcool diterpénique nommé sclaréol et dont la déshydrogénation a également donné le triméthyl-1,5,6,-naphtalène comme un des produits de dégradation. I. M. Heilbron l'obtient du reste en désydrôgérant la vitamine A brute. Le sclaréol et la vitamine A montrent d'ailleurs d'autres analogies avec l'acide agathène-dicarbonique, analogie dont je parlerai en temps voulu.

(1) Helv. XV, 907, (1932).

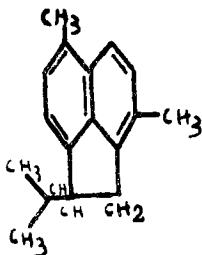
(2) Soc. 1932, 1125.

(3) I. M. Heilbron et D. G. Wilkinson. Chem. Soc. 1930 II, 2546.

(4) Helv. XIV, 646 (1931).

Notons en passant que L. Westenberg (1) a obtenu ce même carbure à partir d'un produit de décomposition du copal du Congo. Malheureusement, dans ce cas, la constitution du produit initial n'est pas connue.

L'étude du troisième carbure isolé et purifié à partir des produits de déshydrogénation de l'acide agathène-dicarbonique n'est pas aussi avancée. Par analyse du carbure même, ainsi que par celle de son picrate et styphnate la formule brute nous est connue, c'est $C_{17}H_{20}$. On suppose que ce carbure se compose d'un système d'anneaux naphthaléniques auxquels serait appendu un anneau pentagonal saturé (voir formule). Chauffé avec du sélénium, ce carbure reste inattaqué, tandis qu'avec du soufre il est décomposé sans qu'on puisse isoler un produit de dégradation.



On peut également introduire deux molécules d'hydrogène dans la molécule de ce carbure, mais pour cela il faut employer la méthode la plus énergique que l'on connaisse, c.à.d. la méthode d'Adams : le corps à hydrogéner est dissous dans l'acide acétique glacial et comme catalyseur l'on emploie de l'oxyde de platine. Les autres méthodes d'hydrogénation catalytique sont trop faibles et ne donnent aucun résultat. Le tétra-hydrocarbure déshydrogéné par le sélénium livre le produit initial. Oxydé en milieu alcalin par le ferricyanure de potassium ce carbure $C_{17}H_{20}$ livre un céto-diacide $C_{16}H_{12}O_5$ dont le point de fusion est 304-305°. Il est possible d'obtenir un oxime à partir de ce diacide.

La présence de pimanthène dans les produits de déshydrogénation de l'acide agathène-dicarbonique laissait supposer une cyclisation au moment de la déshydrogénation.

L. Ruzicka et J. R. Hosking (2) ont étudié ce dernier phénomène avec un autre réactif. Ils ont pu constater que l'acide agathène-dicarbonique, fondant à 203-204°, chauffé avec de l'acide formique à 100 % se transforme en un isomère tricyclique fondant à 287-288°. La réfraction moléculaire de l'éther de cet isomère, baptisé acide iso-agathène-dicarbonique, faite à 104° nous indi-

(1) R. 48, 580 (1929).

(2) Helv. XIII, 1403 (1930).

que ce nouveau corps est formé d'un système tricyclique et ne possède plus qu'une seule double-liaison. Hydrogéné, d'après Adams, avec de l'oxyde de platine, à chaud dans l'acide acétique glacial il n'absorbe qu'une seule molécule d'hydrogène. Le dihydro-diacide ainsi obtenu fond à 308-310° et sa solubilité est encore diminuée par rapport à l'acide non saturé.

Le sclaréol (1) dont j'ai parlé au moment de la discussion de la formule du triméthyl-1,5,6-naphtalène, se laisse également cycliser. Une cyclisation partielle se produit déjà en chauffant le sclaréol avec l'acide naphtalène- β -mono-sulfonique et devient complète après traitement du produit obtenu par l'acide formique. L'acide formique à employer doit être à 100 %.

L'acide iso-agathène-dicarbonique méthylé livre un éther cristallin fondant à 120°.

La décarboxylation de l'acide agathène-dicarbonique est également possible et l'on obtient ainsi un nouvel acide, l'acide isonor-agathène-carbonique.

La déshydrogénation du nouveau diacide est intéressante parce qu'elle ne produit plus de triméthyl-naphtalène ni de carbure C₁₇H₂₀. La majeure partie des produits de déshydrogénation est formée par le pimanthrène que l'on peut considérer comme seul produit de dégradation. Si dans une fraction venant après celle du pimanthrène on a trouvé à l'aide du picrate un autre carbure, sa quantité extrêmement petite et l'instabilité de son picrate, fondant à 164°, le rendent peu important.

Examinons maintenant une série d'autres réactions faites soit avec l'acide agathène-dicarbonique, soit avec son isomère l'acide iso-agathène-dicarbonique.

Ces deux diacides furent soumis à la réduction selon Bouveault et Blanc (2). Se basant sur l'expérience acquise lors des réductions des acides abiétiques et dextro-pimarique selon la même méthode, les auteurs espéraient arriver en réduisant les éthers méthyliques à la fonction alcool, ensuite par déshydratation de l'alcool à un carbure non saturé et par déshydrogénation de ce dernier à un dérivé méthylé du pimanthrène. Le but de cette série de réactions était de déterminer la position de l'une ou des deux fonctions carboxyles. Avant de procéder à la réduction il est important de savoir si les fonctions éthers sont facilement ou non saponifiables, car la facilité de réduction est comparable et proportionnelle à la facilité de saponification.

Il a été observé que l'éther méthylique de l'acide agathène-dicarbonique est saponifié à 50 % par de la soude caustique alcoo-

(1) Helv. XIV, 646. (1931).

(2) L. Ruzicka et J. R. Hosking. Helv. XIV, 203 (1931).

lique 0,1 normale en environ 15 min. Le second groupe reste par contre inattaqué même après une cuisson de 12 h. Il a été en outre établi que le groupe facilement saponifiable est précisément celui détaché par la décarboxylation, car l'éther méthylique de l'acide nor-agathène-carbonique, formé en chauffant l'acide agathène-dicarbonique au-dessus de son point de fusion, reste inattaqué après une cuisson de 50 h. avec de la soude caustique alcoolique 1,25 normale. En outre il découle de la stabilité de l'éther méthylique de l'acide iso-agathène-dicarbonique, lors des essais, puisque même la cuisson avec de la soude caustique alcoolique à 20 % n'amène la moindre saponification, que lors de la cyclisation et du passage d'un système bicyclique en un système tricyclique, la manière, dont le groupe carboxyle précédemment facilement saponifiable, était lié a subi un changement important. Ces groupes si difficilement saponifiables le sont beaucoup plus que les groupes correspondants des acides abiétique et dextropimarique, généralement considérés comme difficilement saponifiables. Cette série d'éthers si résistants du groupe agathique ne peut être saponifiée que sous pression à 150°.

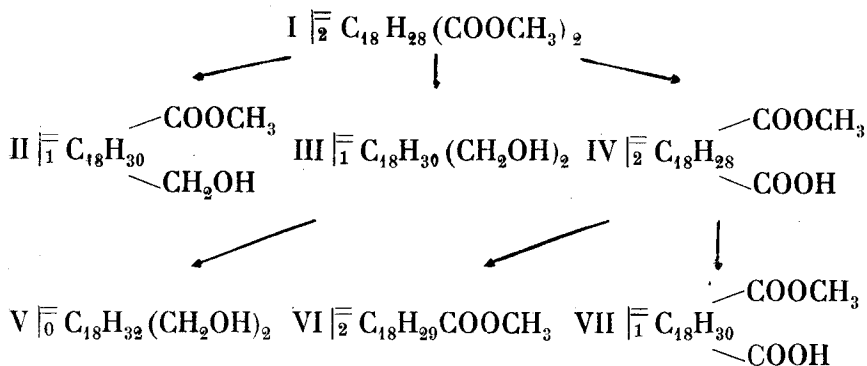
Il fallait par conséquent s'attendre à de très mauvais rendements lors de la réduction selon Bouveault et Blanc, travailler avec un alcool absolu très bon et employer de gros excès de sodium. Dans le cas présent, il fut employé 45 atomes de sodium par molécule du produit à réduire. Ainsi lors de la réduction de l'éther méthylique de l'acide agathène-dicarbonique et après la saponification partielle par la soude caustique alcoolique au bain-marie, L. Ruzicka et J. R. Hosking obtiennent 70 % de parties acides (IV), 28% de l'éther méthylique d'un acide oxy-dihydro-agathène-carbonique (II) et seulement 2% de dioxy-dihydro-agathène. (III).

Le corps dioxy est cristallin, son point de fusion est 112-113°. Il se colore en jaune en présence de tetra-nitro-méthane et soumis à l'hydrogénation catalytique absorbe une molécule d'hydrogène, après quoi il est saturé (V).

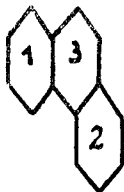
Si l'on distille les produits acides, obtenus après réduction et saponification partielle (les 70 % mentionnés ci-dessus), au vide poussé, on remarque une violente décomposition accompagnée d'un fort dégagement de dioxyde de carbone. Après avoir séparé le distillat en partie acides et neutres et avoir purifié ces dernières on constate que l'on se trouve en présence de l'éther méthylique de l'acide nor-agathène-carbonique (VI), sa grande résistance à la saponification prouve que c'est le même que celui cité plus haut.

La partie acide du distillat se décompose partiellement lors des distillations suivantes. Une analyse d'une fraction montre qu'il s'agit d'un diacide dont l'un des groupes carboxyles est méthylé,

tandis que l'autre a été saponifié. La stabilité relative de ce corps peut être expliquée par le fait d'une hydrogénation partielle (VII). Il est connu qu'un groupe carboxyle placé à proximité d'une double liaison est beaucoup plus facilement détaché qu'un groupe carboxyle dont le voisinage est saturé.

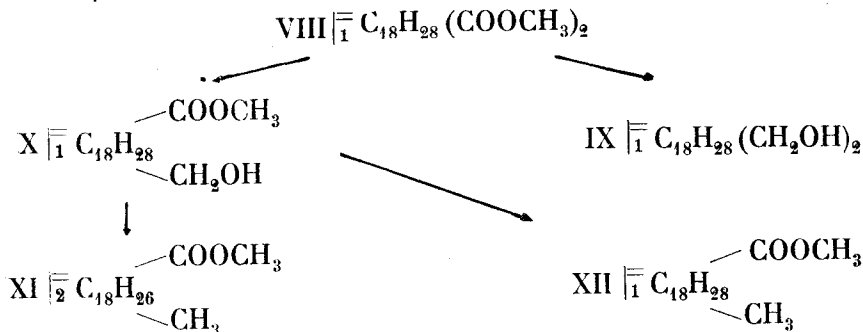


De ce qui vient d'être dit on peut conclure que le groupe carboxyle facilement saponifiable et facilement détachable se trouve à proximité d'une double-liaison. Cette dernière est par cela même facilement hydrogénable, car il est connu que des double-liaisons en positions α ou β à un groupe carbonyle, sont facilement hydrogénées par du sodium et de l'alcool lorsqu'elles sont peu substituées et si possible montrent en α par rapport au carbonyle un groupe CH. De tout cela il résulte que le groupe carboxyl



doit se trouver dans une chaîne latérale non saturée de l'acide agathène-dicarbonique, chaîne latérale qui forme lors de la cyclisation l'anneau 2 du système tricyclique de l'hydro-phénanthrène. Si cette supposition est juste la double liaison de l'acide iso-agathène doit rester inattaquée lors de la réduction selon Bouveault et Blanc, car lors de la cyclisation elle doit être entrée dans un des anneaux, et la saponification extrêmement difficile de l'éther méthylique de l'acide iso-agathène-dicarbonique laisse sup-

poser que la double-liaison se trouve dans une position stériquement empêchée, si elle est restée après la cyclisation en position $\alpha \beta$.



Effectivement la réduction de l'acide agathène-dicarbonique diméthylé selon Bouveault et Blanc a, livré des produits non saturés.

Le produit neutre dioxy-iso-agathène (IX) fondant à 172-173° et l'éther méthylique de l'acide oxy-iso-agathène-carbonique, produit seulement partiellement réduit, ont montré, traités au tert-nitro-méthane une forte coloration jaune preuve de leur caractère non saturé.

Seul le produit partiellement réduit de la réduction de l'acide iso-agathène-dicarbonique a été soumis aux réactions suivantes, ceci parce que la déshydrogénation du système tricyclique ne livre qu'un seul produit à l'encontre de l'acide agathène-dicarbonique.

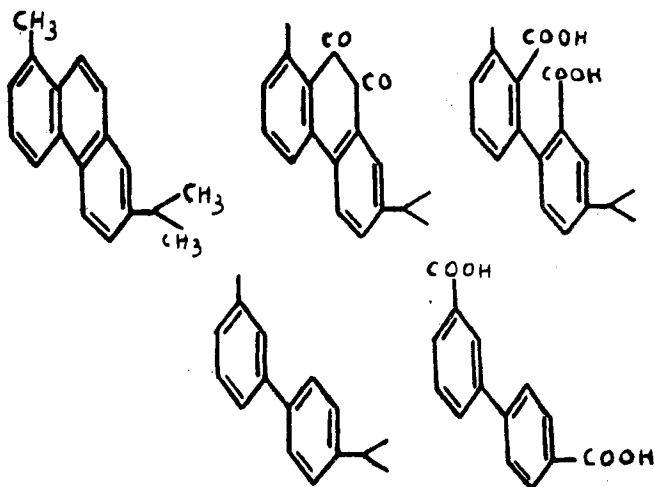
Afin d'éviter que l'atome de carbone, auquel est fixée la fonction alcool, ne soit détaché lors de la déshydrogénation, l'on a soin de déshydrater l'éther méthylique de l'acide oxy-iso-agathène-dicarbonique. Ceci se fait (1) en chauffant le corps précédemment nommé avec l'acide formique. La déshydratation ne se fait pas directement, il se forme d'abord un formiate et, lors de la distillation qui suit, une décomposition accompagnée d'un violent dégagement de dioxyde de carbone a lieu. Comme produit final on obtient un mélange des corps désignés sous les chiffres XI et XII. Dans ces nouveaux corps un des groupes carboxyles a été remplacé par un groupe méthyl.

Déshydrogéné au sélénium d'après Diels, ce mélange a donné comme produit unique de dégradation un nouveau carbure dérivant du phénanthrène, fondant à 142-143° et pour lequel l'analyse nous indique la formule C₁₇H₁₆.

(1) nach D. R. P. 296741 (Friedl. 13. 929).

Dans ce carbure qui possède un groupe méthyl de plus que le pimanthrène, les positions 9 et 10 du squelette du phénanthrène sont libres de chaînes latérales, car on peut par oxydation obtenir une ortho-chinone.

Je viens donc d'analyser une série de travaux qui permettent d'avoir un certain aperçu sur la constitution de l'acide agathène-dicarbonique. Je vais maintenant décrire les réactions que j'ai faites pour ensuite comparer les résultats obtenus avec ce que nous connaissons déjà et appliquer toutes ces données, afin d'établir aussi bien que possible la formule de constitution de l'acide agathène-dicarbonique et de son isomère l'acide iso-agathène-dicarbonique.



Mon travail prévoyait les réactions suivantes : préparation d'une quantité suffisante d'acide agathène-dicarbonique, une partie du diacide devant être ozonisée et étudiée de cette façon. L'autre partie de l'acide agathène-dicarbonique par contre, devait être isomérisée et l'acide iso-agathène-dicarbonique ainsi obtenu, méthyli, réduit selon Bouveault et Blanc, déshydraté, déshydrogéné, oxydé en ortho-chinone, cette dernière oxydée à son tour en acide triméthyl-diphényl-dicarbonique, décarboxylé et le triméthyl-diphényl ainsi obtenu oxydé en acide diphényl-tricarbonique. Afin d'être plus clair, j'indique ici le schéma de la même dégradation effectuée avec du rétène. De cette façon on espérait déterminer la position de l'un des groupes carboxyls, le second, étant probablement tertiaire, n'eut pas résisté à la déshydrogénéation.

A cause des difficultés rencontrées en route, le second problème n'a pas été poussé aussi loin, je commence donc par l'exposé de l'étude des produits d'ozonisation de l'acide agathène-dicarbonique.

W. Trachmann (1) a également ozonisé l'acide agathène-dicarbonique. W. Trachmann, n'ayant déjà pas obtenu énormément de résultats positifs, a trouvé moyen de tirer du peu des conclusions absolument fausses ; c'est pour cette raison que j'aimerais m'étendre un peu sur cette partie et critiquer ses conclusions. Il sature des solutions de l'acide agathène-dicarbonique ou de son éther diméthylque dans l'acétate d'éthyl avec de l'ozone. Après évaporation du solvant, il analyse les résidus et trouve pour le diacide un résultat correspondant à peu près à celui d'un mono-ozonide, l'éther diméthylque par contre livre un tri-ozonide.

Après avoir décomposé l'ozonide de l'acide agathène-dicarbonique, Trachmann a constaté la présence de petites quantités d'aldéhyde et d'acide formique, mais par contre de grandes quantités d'acide acétique. L'étude des produits non-volatils lui a révélé également de petites quantités d'acide oxalique, ainsi que des produits amorphes et neutres dont il n'a été possible de tirer aucun renseignement utile. De tous les produits, de constitution connue, que Trachmann a réussi à isoler, seul l'acide acétique étant en grande quantité (5,2 gr. à partir de 20 gr. de diacide, théoriquement pour une molécule d'acide acétique on trouve 3,5 gr.) a été pris par lui en considération, comme produit de dégradation. Les autres (aldéhyde et acide formique ainsi que l'acide oxalique) sont considérés par Trachmann comme produits de réactions secondaires, voir même de décomposition.

Lors d'une ozonisation faite dans du chloroforme comme solvant Trachmann n'obtient pas d'acide acétique, mais bien l'aldéhyde et l'acide formique ainsi que l'acide oxalique, comme produit de dégradation. Trachmann en tire une conclusion étonnante ! Tous ces produits ne peuvent d'après lui être considérés comme produits de dégradation de l'acide agathène-dicarbonique, mais doivent être considérés comme provenant d'une décomposition partielle du solvant. Ceci est logique et juste pour l'acide acétique, mais absolument exclu pour les autres produits et nos résultats le prouvent.

Afin d'éviter toute possibilité d'oxydation du solvant par l'ozone, et par là éviter toute erreur possible, j'ai décidé de faire mes ozonisations dans du tétra-chlorure de carbone absolument sec.

La solubilité de l'acide agathène-dicarbonique dans le tétra-chlorure de carbone étant très mauvaise, à peine 1 %, je décidai

(1) W. Trachmann. Dissertation Braunschweig.

d'employer pour mes ozonisations l'éther diméthylrique. Une solution à 10 % fut traitée par un courant d'oxygène ozonisé. L'opération conduite à 0° est prolongée jusqu'à ce qu'une partie aliquote de la solution ne décolore plus une solution de brome dans du tetrachlorure de carbone.

L'ozonide insoluble dans le tetrachlorure de carbone nage à la surface. Pour le décomposer on le chauffe au bain-marie avec de l'eau. Une série de tubes serpentins, refroidis les uns avec de la glace, les autres avec un mélange de neige carbonique et d'acétone, est branchée à l'appareil afin d'éviter la perte de produits volatils. Ensuite on chasse le solvant par distillation. Parmi les produits volatils l'aldéhyde formique se révèle par son odeur, on constate du reste sa présence par les réactions au chlorhydrate de para-nitrophénylhydrazine et par sa combinaison avec le dimédone (diméthylcyclohexandione). Les deux produits obtenus donnent les points de fusion des combinaisons de l'aldéhyde formique et les mélanges d'épreuve le confirment. C'est avec l'acide formique les seuls produits volatils constatés.

J'ai très soigneusement cherché l'acide acétique mais les réactions ont toutes donné des résultats négatifs. Comme réactions sur l'acide acétique j'ai employé la réaction cacodyl et celle de la préparation de l'acétanilide (après traitement par le chlorure de thionyl).

Après que le solvant et l'eau eussent été chassés, il est resté au fond du ballon une masse mielleuse qui après refroidissement était parsemée de gros cristaux. D'après les points de fusion et la détermination de l'équivalent, ces cristaux ont pu être déterminé comme étant de l'acide oxalique. Ce dernier a dû se former à partir de l'éther monométhylrique de l'acide oxalique, éther très facilement saponifiable par l'eau.

Ces premiers résultats nous donnent une certaine indication quant à la position des doubles-liaisons.

La formation d'aldéhyde formique nous indiquerait la présence, dans la molécule de l'acide agathène-dicarbonique, $C = CH_2$ d'un groupe méthylène, doublement lié à l'anneau.

L'acide oxalique, lui, pourrait être dérivé d'un groupe terminal $=CH-COOH$.

Pour que ces suppositions prennent valeur de certitude il faut rechercher le corps qui se formerait, après détachement d'aldéhyde formique et d'acide oxalique par destruction des doubles-liaisons mentionnées ci-dessus.

La masse mielleuse reprise par l'éther après avoir été bien lavée, a été séparée en parties acides et neutres.

Les parties neutres restées en solution dans l'éther après avoir été desséchées par du sulfate de sodium anhydre, ont été soumi-

ses à la distillation au vide poussé. Au début de la distillation l'on remarque une décomposition, et un peu d'eau se condense dans le tube serpentin plongé dans un vase Dewar renfermant de la neige carbonique et de l'acétone.

Sous la pression de 0,3 mm. et à 168° passent 3,6 gr. d'une huile épaisse qui cristallise assez rapidement. Purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique et la benzine ce corps fond à 117-117,5° corr. Plusieurs analyses nous ont montré que la formule de ce corps est $C_{18}H_{26}O_3$. La semicarbazone de ce corps fond à 233-234° corr. et son analyse confirme la formule indiquée ci-dessus. La formation de ce corps peut s'expliquer de la façon suivante : après séparation des groupes $CH_2=$ et $=CH-COOCH_3$ de la molécule de l'éther diméthylque de l'acide agathène-dicarbonique, il devrait rester un corps de la formule brute $C_{18}H_{28}O_4$. Ce corps un dicéto-monoéther méthylique pourrait par condensation intérieure et en abandonnant une molécule d'eau donner le corps $C_{18}H_{26}O_3$.

Les parties acides extraites au moyen d'une solution diluée de soude caustique ont été, après acidulation, reprises de nouveau par l'éther, celui-ci desséché et chassé au bain-marie. N'obtenant pas de produits cristallins j'ai méthylyé la masse entière en chauffant le sel d'argent avec du jodure de méthyl. Les éthers ainsi obtenus furent soumis à la distillation au vide poussé. J'ai obtenu ainsi deux fractions principales, lesquelles furent analysées et qui malgré une différence d'environ 30° dans leur point d'ébullition ont donné à peu près les mêmes résultats à l'analyse, ainsi que le montre le tableau suivant :

<i>Point d'ébullition</i>		<i>% C</i>	<i>% H</i>	<i>% CH₃O</i>	<i>Poids mol.</i>
<i>pression 0,2 mm.</i>					
environ 130°		63,5	8,3	21,5	298
» 170°		63,8	8,4	20,0	285

Le nombre de saponification, après une cuisson de 8 heures avec de la soude caustique alcoolique 0,3 normale, a été trouvé de 192 resp. 215. Or on sait qu'une des fonctions éthers de produit initial est difficilement saponifiable dans ces conditions. De là on doit conclure que la seconde fonction éther l'est très facilement, car le nombre de saponification trouvé correspond à un et deux tiers des fonctions éthers contenues.

La valeur des analyses ci-dessus correspondant à peu près à la formule $C_{16}H_{26}O_5$ on pourrait admettre que le cinquième oxygène est celui d'une fonction cétone, ceci toutefois sans aucun point de repère certain, un essai de détermination de celle-ci, par formation d'une semicarbazone, ayant échoué (1).

(1) La réaction faite selon la manière habituelle, n'a donné aucun produit cristallin.

En résumé les parties non volatiles solubles dans l'éther ne nous livrent qu'un seul corps bien défini c'est la cétone C₁₈H₂₆O₃.

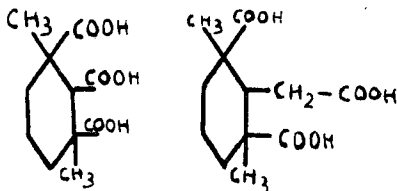
Les parties neutres non cristallisées furent soumises à la distillation au vide poussé. Diverses fractions furent obtenues, entre autres une distillant sous une pression de 0,2 mm. à environ 155°. L'analyse de cette fraction correspond assez bien à la formule C₁₈H₂₈O₄. Ceci pourrait être le dicéto-monométhyl-éther, donnant par condensation intérieure et séparation d'eau le céto-monoéther C₁₈H₂₆O₃. Les valeurs suivantes ont été obtenues à l'analyse.

C ₁₈ H ₂₈ O ₄	Calc.	C 70,1	H 9,1	CH ₃ O	10,1 %
	trouvé	C 70,3	H 8,7	CH ₃ O	10,6 %

Il serait intéressant d'entreprendre avec cette fraction une condensation par l'alcali, pour se rendre compte si l'on peut ainsi obtenir le corps C₁₈H₂₆O₃.

L'acide agathène-dicarbonique a également été soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium. Cette oxydation a été calculée de façon qu'il y ait 24 atomes d'oxygène actif agissant sur l'acide.

Les acides abiétique et dextro-pimarique oxydés selon cette méthode ont donné un mélange de deux produits de dégradation extrêmement intéressant. Ces deux produits cristallins, les acides tricarboniques, C₁₁H₁₆O₆ et C₁₂H₁₈O₆ ont les formules suivantes.



Il était intéressant de voir si lors de l'oxydation de l'acide agathène-dicarbonique les mêmes ou tout au moins des produits semblables se produiraient.

Le mélange des produits d'oxydation fut étherifié et distillé au vide poussé.

Une des fractions distillant à 160°, sous une pression de 0,5 mm. donne des résultats d'analyses et de détermination de méthoxyl, correspondant à peu de choses près à une formule C₁₅H₂₄O₆ qui pourrait bien être l'éther triméthylrique d'un acide C₁₂H₁₈O₆.

La fraction supérieure d'un point d'ébullition de 185° sous une pression de 0,5 mm. correspond à une formule C₁₆H₂₆O₆, soit à

l'éther triméthylque de l'homologue supérieur, autrement dit à l'acide C₁₃H₂₀O₆.

Aucune des fractions ne donna de produits cristallins, ni après saponification partielle, ni après saponification totale.

Avant de commencer, en me basant sur toutes ces données, la discussion de la formule de l'acide agathène-dicarbonique, j'aimerais citer quelques observations faites sur l'acide iso-agathène-dicarbonique.

En préparant l'éther diméthylque de l'acide iso-agathène-dicarbonique (1) je fus très surpris de n'obtenir qu'environ 50 % de la quantité éthérifiée et neutre sous forme cristalline. Le reste malgré plusieurs essais de cristallisation, restait liquide. Je soumis alors cette masse à la distillation au vide poussé. Elle distille entre 207-210° sous une pression de 0,6 mm. L'analyse et la détermination de la réfraction moléculaire nous prouvent que c'est bien un éther diméthylque de l'acide iso-agathène-dicarbonique que nous avons devant nous. Désirant savoir si une différence existerait entre les acides carboniques récupérés à partir des éthers diméthylques je saponifiai ces deux derniers.

L'éther liquide saponifié livra un acide bien cristallisé fondant à 301-302° corr. L'analyse montra que c'était de l'acide iso-agathène-dicarbonique.

L'éther solide livra également un acide dicarbonique. L'analyse de ce dernier donna des valeurs correspondantes à celles de l'acide iso-agathène-dicarbonique. Le point de fusion de cet acide-là est 272-273° corr.

Ces deux acides ont un pouvoir rotatoire négatif à l'encontre de l'acide iso-agathène-dicarbonique décrit par L. Ruzicka et J. R. Hosking, (1) fondant à 286-287° non corr. et ayant un pouvoir rotatoire positif.

J'avais donc obtenu deux acides dont les points de fusion étaient situés de part et d'autre de celui du produit initial. Leur pouvoir rotatoire était de signe contraire à celui de l'acide iso-agathène-dicarbonique décrit par L. Ruzicka et J. R. Hosking.

Il y a tout lieu de croire que ce changement de signe provient des hautes températures que ces deux acides ont eu à supporter. Car on observe que l'acide provenant de l'éther solide, et n'ayant par conséquent eu que la température de saponification (150°) à supporter, a un pouvoir rotatoire de —4,85°. L'autre acide par contre fut, sous forme d'éther, distillé et eu par conséquent à supporter une température de 210°. Son pouvoir rotatoire est de — 49,71°. J'admets donc que plus la température est haute plus grand sera le pouvoir rotatoire négatif.

(1) L. Ruzicka et J. R. Hosking, *Helv.* XIII, 1402 et 1419 (1930).

Ayant mélangé mes deux acides j'en ai fait le point de fusion et ai trouvé 295-296° corr. ce qui non corr. fait 286-287°. Un point de fusion de contrôle fait avec le mélange et le produit initial ne donna aucune dépression.

L'existence d'une isomérisie semble prouvée par là. En quoi réside la différence entre ces deux isomères, cela reste à déterminer.

Avant de passer à la discussion des résultats des opérations de dégradation de l'acide agathène-dicarbonique, j'aimerais citer quelques saponifications quantitatives. Comme je l'ai déjà dit précédemment il est connu que l'une des fonctions éthers, de l'éther diméthylque de l'acide agathène-dicarbonique est facilement saponifiable, l'autre par contre l'étant très difficilement, tandis que les deux fonctions éthers de l'acide iso-agathène-dicarbonique sont toutes deux très difficilement saponifiables.

Il est intéressant de comparer les saponifications des fonctions éthers de ces acides avec celles des éthers des acides abiétique et dextro-pimarique.

Le tableau suivant nous donne les résultats des saponifications de trois éthers hydrogénés d'acides du groupe agathique.

Tableau de saponification

Désignation de la substance	Concent. KOH alcool o/o	Tempé- rature	Fonctions éthers		% des fonc. éth. saponif. par rap. total fonc. éth.
			contenue en o/o substance	saponif. en o/o substance	
Ether méthylque de l'acide tetra - hydronor - agathène - carbonique	1) 6	80°	20,0	0	0
	2) 8,6	20°	20,0	0,2	45
Ether diéthylque de l'acide dihydro-iso-agathène dicar- bonique	3) 1,8	80°	37,4	2,9	8
	4) 7,6	80°	37,4	11,4	30
Ether méthylque de l'acide dihydro - isonor - agathène - carbonique	5) 6	80°	20,2	0	0
	6) 8,6	220°	20,2	5,9	28

Des produits hydrogénés furent choisis, afin d'éviter que la double-liaison située à proximité des fonctions éthers n'exerce une influence sur leur saponification.

On remarque que la fonction éther des acides dihydro-isonor-agathène-carbonique et tetrahydro-nor-agathène-carbonique

est seulement partiellement saponifiée lors d'une cuisson à 220° avec de la potasse caustique alcoolique.

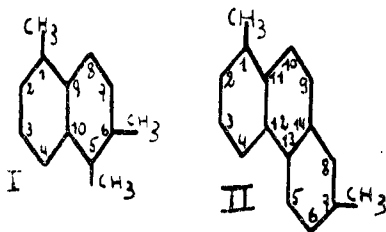
La seconde fonction éther de l'acide dihydro-iso-agathène-dicarbonique, tout en étant difficilement saponifiable, ne l'est pas autant que la fonction éther des acides nor précédemment nommés.

Cette fonction éther plus facilement saponifiable, peut être comparée à la fonction éther des acides abiétique et dextro-pimarique (1) qui est tertiaire.

On voit ainsi que la fonction carboxyle difficilement détachable de l'acide agathène-dicarbonique donne un éther beaucoup plus difficilement saponifiable que les éthers des deux autres acides résineux nommés.

Essayons maintenant de dériver la formule de constitution de l'acide agathène-dicarbonique.

La formule globale de cet acide est $C_{20}H_{30}O_4$, c'est un diterpène possédant comme nous l'avons vu deux doubles liaisons et dont le gros du squelette carboné est formé par le noyau naphthalénique. Ceci nous est montré par l'obtention lors de la déshy-

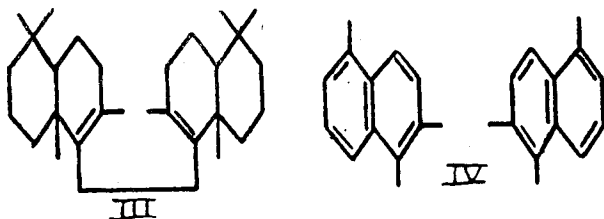


drogénation au soufre ou au sélénium du triméthyl-1,5,6-naphtalène (I). Les trois groupes méthyls étant les témoins de chaînes latérales éventuellement détachées. En outre le fait que cyclisé et déshydrogéné le diacide révèle un noyau phénantrénique (II), démontre que l'une ou les deux chaînes latérales partent des positions 5 ou 6 (I) forment l'anneau 2 du nouveau système. Les deux groupes méthyls retrouvés en 5 et 6 étant la preuve que l'anneau 2 se rattache en ces endroits au noyau naphthalénique.

Pour faciliter l'exposé prenons pour nous guider la formule hypothétique (VI) proposée par L. Ruzicka comme formule guide et voyons si les réactions précédemment décrites peuvent être expliquées et obtenues à partir d'un corps ayant cette formule. Il est connu que la déshydrogénation au soufre ou au sélénium détache du noyau les chaînes tertiaires et que d'autre part des chaînes

(1) L. Ruzicka, Waldmann, Meyer et Hösli, Helv. XVI, 169. (1933).

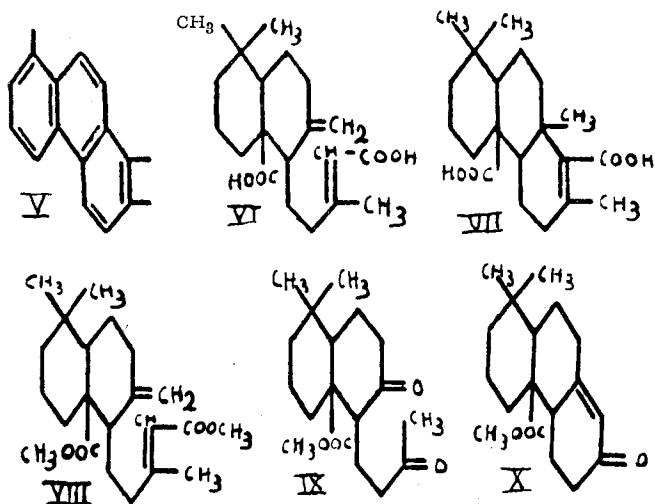
d'une certaine longueur ne sont plus représentées sur le produit de déshydrogénation que par un groupe méthyl témoin. Un exemple en est fourni par la déshydrogénation du tetra-cyclo-squalène.



D'après (VI) nous aurions donc la longue chaîne située en 5 et les deux groupes tertiaires placés en 1 et 12, qui seraient détachés, cela donne comme produit final du triméthyl-1,5,6,-naphtalène.

La cyclisation se laisse également très bien expliquer sur cette formule et nous aurions pour l'acide iso-agathène-dicarbonique la formule (VII). Ici également d'après les lois de la déshydrogénation les groupes tertiaires situés en 1,12 et 14 seront détachés ainsi que tout groupe portant oxygène, il nous reste comme produit final le pimanthrène.

On en déduit que le carbure $C_{17}H_{16}$ obtenu à partir de l'acide iso-agathène-dicarbonique doit être du 1,7,8-triméthyl-phénanthrène. D. R. Haworth (1) décrit dans un travail récemment publié la synthèse de ce corps.



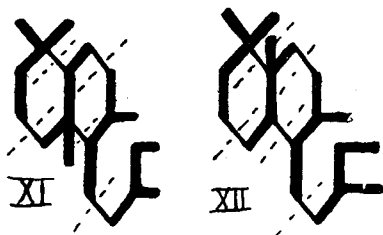
(1) Soc. 1932, 1125.

Quelle est la configuration des chaînes latérales partant de 5 et de 6 (noyau naphthalénique), nous ne possédons pas de preuves irréfutables à leur sujet, mais d'après ce que nous savons nous pouvons dire que selon toutes probabilités la position 6 est occupée par un groupe méthylène, qui, lors des déshydrogénations, livre un groupe méthyl, la double-liaison passant dans l'anneau, et lors de l'ozonisation est détaché sous forme d'aldéhyde formique. De 5 partirait par contre une chaîne formée d'au moins six atomes de carbone.

D'autre part, lors de l'ozonisation nous avons vu qu'à côté de l'aldéhyde formique, de l'acide oxalique était détaché de la molécule et qu'après déshydratation, lors de la distillation, on obtenait une cétone $C_{18}H_{26}O_3$. Comme nous sommes parti de l'éther diméthylé de l'acide agathène-dicarbonique la formation de la cétone serait rendue par les formules IX et X.

La formule VII explique aussi très bien les observations faites lors des saponifications et réductions. Nous avons vu qu'un des groupes carboxyls devait se trouver à proximité d'une double-liaison, le fait que nous obtenons de l'acide oxalique prouve que notre supposition était juste. La constitution du triméthyl —1, 7, 8— phénanthrène fixe du reste la position du groupe carboxyl dans la molécule (V).

Il ne reste donc que deux atomes de carbone dont la position est indéterminée, soit un groupe méthyl et un groupe carboxyl. Nous savons par ses propriétés, que ce groupe carboxyl doit avoir une position spéciale, cela nous permet de le situer ; quant à la position du groupe méthyl nous ne savons que les endroits où il n'est pas. Appliquons, pour lui assigner une place, l'hypothèse de

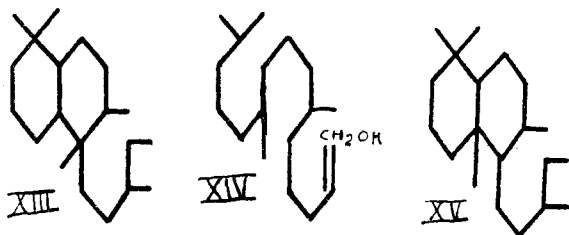


L. Ruzicka d'après laquelle les sesquiterpènes et diterpènes peuvent se former par la combinaison de restes de chaînes isopréniques, nous avons alors deux possibilités pour le squelette carboné de l'acide agathène-dicarbonique, possibilités rendues par les formules XI et XII.

Outre ces possibilités, le groupe méthyl ou le groupe carboxyl pourraient théoriquement être rattachés au même atome de carbone, duquel part la longue chaîne latérale.

Un tel squelette carboné ne peut par contre pas être décomposé en restes de chaînes isopréniques.

On peut évidemment se représenter le squelette carboné (XI et XII) comme étant formé de restes de chaînes isopréniques sous forme d'une chaîne régulière. La nature nous en donne un exemple avec le phytol.



En outre, dans les acides abiétique et dextro-pimarique, l'anneau I est formé exactement comme celui de la formule (XI).

Une question se pose encore. Peut-on, se basant sur des résultats de réactions, attribuer l'une ou l'autre des places encore libres à l'un des groupes méthyl ou carboxyl dont la position ne nous est pas encore connue ? La saponification extrêmement difficile du groupe carboxyl s'oppose à l'idée de le placer de la même manière que dans les acides abiétique et dextro-pimarique et appuie l'idée que ce groupe doit être attaché à un atome de carbone appartenant à deux anneaux. Une telle position expliquant bien la passivité du groupe. Notons que la formule (XIII) s'adapterait également à ces conditions.

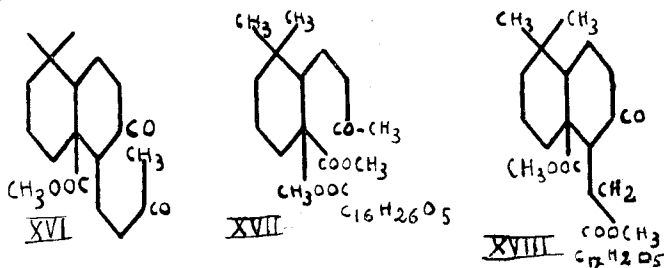
Nous voulons revenir encore une fois sur quelques produits de dégradation déjà précédemment cités. Ces produits proviennent soit de l'ozonisation, soit de l'oxydation permanganique.

Malheureusement, tous ces produits étaient, soit liquides, soit amorphes et durent être purifiés par distillation. De ce fait on ne peut leur attribuer qu'une importance secondaire, au point de vue de données pour la constitution de l'acide agathène-dicarbonique.

A côté du produit cristallin $C_{18}H_{26}O_3$ a été obtenu un corps dont la formule serait $C_{18}H_{28}O_4$ et auquel on pourrait attribuer la formule XVI.

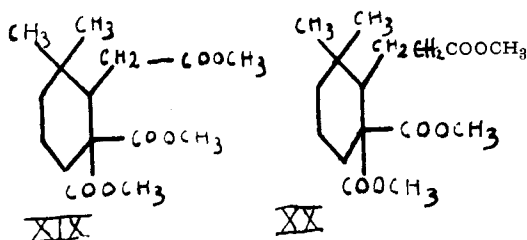
Il reste inexpiqué pourquoi ce produit n'a pas cyclisé et donné le corps $C_{18}H_{26}O_3$.

Les produits acides de la dégradation par l'ozone ont donné des éthers diméthyliques dont les formules approximatives seraient $C_{16}H_{26}O_5$ ou $C_{17}H_{26}O_5$ et auxquels on pourrait attribuer les formules suivantes :



Seule une étude approfondie pourrait montrer si ces suppositions sont justes ou fausses.

De même on pourrait attribuer aux deux éthers triméthyliques obtenu, par méthylation des produits acides de l'oxydation permanganique de l'acide agathène-dicarbonique, les formules suivantes :



Dans trois des éthers on a admis un groupement en forme d'éther malonique.

Une étude de ces corps seule peut montrer si vraiment, en chauffant les acides obtenus par saponification, l'on obtient ou non des acides maloniques.

Si on n'en obtient pas c'est la formule (XI) de l'acide agathène-dicarbonique, avec le groupe carboxyl en haut, qui serait à préférer.

Partie expérimentale

Extraction de l'acide agathène-dicarbonique

10 kg. de copal de Manille dur, furent traités par une méthode résultant de la combinaison des méthodes modifiées de Scheiber et de Horrmann (1).

N'ayant extrait qu'avec du carbonate d'ammonium et ayant également négligé la précipitation, à partir des eaux-mères, de l'acide agathène-dicarbonique, par le dioxyde de carbone je n'ai eu qu'un rendement de 9,5 % c. à d. 950 gr. d'acide.

Cet acide agathène-dicarbonique, dont le point de fusion, après plusieurs cristallisations dans l'alcool et l'acétone, était de 203-204° corr., a été partiellement isomérisé avec de l'acide formique à 100 %, selon les données de L. Ruzicka et J. R. Hosking (2). De cette façon, l'on obtient l'acide iso-agathène-dicarbonique. L'autre moitié, par contre, fut méthyliée à l'aide du sel de sodium et du sulfate de diméthyl. L'éther diméthylque, masse mielleuse et incolore, distille sous une pression de 0,4 mm. entre 186 et 189°.

J'employai cet éther diméthylque pour les ozonisations décrites plus bas.

Éther diméthylque liquide de l'acide iso-agathène-dicarbonique

L'acide iso-agathène-dicarbonique préparé fut ensuite méthylié selon les données de L. Ruzicka et J. R. Hosking (voir 2). L'éther diméthylque purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique fond, une fois pur, à 120-121° corr.

Etonné de ne pas obtenir plus de 50 % de produit cristallin, je laissais reposer les eaux-mères. Malgré l'évaporation, d'abord partielle, ensuite totale du solvant, aucune nouvelle cristallisation n'eut lieu.

Le résidu, masse mielleuse, fut soumis à la distillation au vide poussé. J'arrivai ainsi à obtenir un produit visqueux mais incolore, distillant à la température de 207-210° sous une pression de 0,6 mm.

(1) L. Ruzicka et J. R. Hosking. A. 469, 147. (1929).

(2) Helv. XIII, 1419. (1930).

Le résultat de la micro-combustion nous montre qu'il s'agit bien de l'éther diméthylque de l'acide iso-agathène-dicarbonique.

3,478 mg. subst. donnent 9,26 mg. CO₂ et 2,94 mg. H₂O
 C₂₂ H₃₄ O₄ Calc. C 72,80 H 9,46 %
 Trouv. C 72,61 H 9,46 %

Réfraction moléculaire.

$d_4^{26} = 1,0889$ $n_D^{26} = 1,5150$
 M_D calc. pour C₂₂ H₃₄ O₄ $\bar{v} = 100,03$
 trouvé = 100,30

Saponification des éthers diméthylques solides et liquides de l'acide iso-agathène-dicarbonique

Quelques grammes de chaque éther furent saponifiés, dans un autoclave, à la température de 150°, par de la potasse caustique à 20 %.

Les deux donnèrent des acides bien cristallisés. L'acide obtenu à partir de l'éther diméthylque liquide, fond après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique à 301-302° corr.

3,589 mg. Subst. donnent 9,49 mg. CO₂ et 2,90 mg. H₂O
 C₂₀ H₃₀ O₄ Calc. C 71,81 H 9,04 %
 Trouvé C 72,11 H 9,04 %
 $[\alpha]_D^{20} = -49,71$ (en solution alcoolique à 0,694 %)

Celui obtenu à partir de l'éther diméthylque solide fond après plusieurs cristallisations à 272-273° corr.

3,683 mg. subst. donnent 9,68 mg. CO₂ et 2,90 mg. H₂O
 3,399 mg. subst. donnent 8,93 mg. CO₂ et 2,73 mg. H₂O
 C₂₀ H₃₀ O₄ calc. C 71,81 H 9,04 % 8,99 %
 trouvé C 71,68 71,65 H 8,81 8,99 %
 $[\alpha]_D^{20} = -4,85^{\circ}$ (en solution alcoolique à 0,718 %)

Le mélange des deux acides fond à 295-296° corr. ce qui fait 286-287° une fois la correction soustraite. Nous voyons donc que le mélange a le même point de fusion que l'acide iso-agathène-dicarbonique directement après l'isomérisation. Le mélange de l'acide iso-agathène-dicarbonique initial avec les deux acides obtenus par saponification des éthers diméthylques fond sans dépression, ce qui nous prouve l'identité des acides en question.

L. Ruzicka et J. R. Hosking (1) ayant trouvé pour l'acide iso-agathène-dicarbonique le pouvoir rotatoire suivant :

$[\alpha]_D = + 12,8^\circ$ (en solution alcoolique à 2,2%) j'ai contrôlé ces données et trouvé :

$\alpha]_D = + 10,6^\circ$ (en solution alcool absolu à 2,1%)

Saponifications quantitatives (2)

Désignation de la substance	Soude caustique alcoolique			Durée heures	Tempé- rature	cm ³ soude 0,1 nor. employés
	mg.	facteur	cm ³			
Ether méthylique de l'acide tetra-hydronor- agathène-carbonique	1) 33,01	1,05—n	1,63	15	80 ^o	0
	2) 32,22	1,45—n	0,16	5	220 ^o	0,499
Ether diéthylique de l'acide dihydro-iso-aga- thène carbonique	3) 28,55	0,46—n	1,30	3	80 _o	0,114
	4) 36,51	1,3 —n	1,30	14	80 ^o	0,570
Ether méthylique de l'acide dihydro isonor- agathène-carbonique	5) 34,39	1,05—n	1,63	15	80 ^o	0
	6) 35,41	1,45—n	0,16	5	220 ^o	0,353

Les 2 et 6 furent faits en tubes scellés, tous les autres essais par contre simplement dans un ballon surmonté d'un réfrigérant.

Réduction de l'éther diméthylique solide de l'acide iso-agathène-dicarbonique

Réduction de l'éther diméthylique solide de l'acide iso-agathène-dicarbonique.

L'éther diméthylique de l'acide iso-agathène-dicarbonique (point de fusion 120-121^o) a été réduit d'après les indications de L. Ruzicka et J. R. Hosking (3), selon Bouveault et Blanc.

Un seul changement a été introduit dans la méthode de L. Ruzicka et J. R. Hosking. Le produit de réaction est avant tout saponifié dans un autoclave à 150^o. Après quoi on chasse l'alcool à la vapeur d'eau et le résidu est séparé en parties acides et neutres. Les parties acides sont à nouveau méthylées et soumises à nouvelle réduction.

(1) Helv. XIII, 1419. (1930).

(2) Ces saponifications ont été faites au laboratoire de micro-analyse de l'Institut de Chimie de l'E. P. F. et je tiens à remercier M. H. Hoesli pour leur exécution.

(3) Helv. XIV, 203. (1931).

La partie neutre, contenant le dioxy-iso-agathène, est un produit très facilement cristallisable et presque incolore.

Par suite du manque de temps, je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ces produits.

J'ai en outre déterminé le pouvoir rotatoire de l'éther méthylique de l'acide oxy-iso-agathène-carbonique, produit que l'on obtient en suivant exactement les données de L. Ruzicka et J. R. Hosking.

$$[\alpha]_D^{18} = + 45,08^{\circ} \text{ (en solution alcoolique à 2,44 \%)}$$

Ozonisation de l'éther agathène diméthylrique

10 gr. d'éther diméthylrique de l'acide agathène-dicarbonique furent dissous dans 100 cm³ de tetrachlorure de carbone pur. Ce dernier est au préalable chauffé et distillé sur du pentoxyde de phosphore. L'ozonisation se fait au moyen d'un courant assez lent d'oxygène ozonisé et à la température de 0°. Environ vingt heures après le début de l'opération, la solution ne décolore plus une solution de brome dans du tetrachlorure de carbone. L'ozonisation est terminée. L'ozonide, masse mielleuse incolore, nage à la surface. Afin de le décomposer je le chauffai pendant trois heures avec 50 cm³ d'eau au bain-marie. Le solvant distille partiellement. Pour ne pas perdre de parties volatiles, j'ai branché des tubes serpentins à mon appareil. Ces tubes serpentins étaient refroidis, l'un avec de la glace et du sel de cuisine, tandis que l'autre plongeait dans un vase de Dewar contenant de la neige carbonique et de l'acétone. Ensuite, tout en maintenant ces mêmes précautions, l'on distille l'eau au vide réduit (environ 300 mm.) aussi bien que cela est possible.

Le résidu, masse brune et visqueuse, est parsemé de cristaux plus ou moins gros. Cette masse est reprise alternativement par l'eau et l'éther ; de cette manière l'on arrive à séparer les parties non volatiles solubles dans l'eau, de celles solubles dans l'éther.

A. — Produits volatils

Le tetrachlorure de carbone est, après avoir été recueilli, soigneusement lavé et cette eau de lavage réunie à celle condensée dans les tubes serpentins. Ce liquide à forte odeur d'aldéhyde formique fut traité partiellement par une solution de chlorhydrate de para-nitro-phénylhydrazine. Il se précipite rapidement des cristaux orange que l'on recueille par essorage. Ces cristaux fondent à 168°.

L'autre partie de la solution est traitée par une solution aqueuse chaude de diméthyl-cyclo-héxane-dione. Il se précipite des aiguil-

les cristallines, blanches, que l'on recueille, essore et qui une fois séchées fondent à 188-189°. C'est le point de fusion de la combinaison de l'aldéhyde formique avec la dimédone 1).

Cette dernière, ainsi que la para-nitro-phényl-hydrazone de l'aldéhyde formique, a été comparée à des produits obtenus synthétiquement. Les points de fusion des mélanges des produits expérimentaux et synthétiques ne donnent pas de dépression.

B. — Produits non volatils, solubles dans l'eau

La solution aqueuse, après avoir été lavée à l'éther, est concentrée au bain-marie, sous une pression de 300 mm. Après que la formation de cristaux est amorcée, on évapore à sec. De cette manière, on obtient environ 2 gr. d'une masse cristalline qui, après plusieurs cristallisations dans un mélange d'acétone et de benzol, donne un point de fusion constant de 101°. Séchée au-dessus de cette température dans le vide, cette substance abandonne de l'eau et son point de fusion passe à 189°. D'après les points de fusion et après avoir constaté que, mélangé à de l'acide oxalique anhydre, la substance fond à la même température, je conclus que c'était de l'acide oxalique.

Titration du produit anhydre

13,756 mg. substance emploient 15,55 cm³ de NaOH n/50
C₂H₂O₄ anhydre. Poids équivalent calc. 45
trouve 44,2

C. — Produits solubles dans l'éther

Ils furent séparés à l'aide d'une solution diluée de soude caustique, en parties neutres et acides. Après avoir été bien lavée, la solution étherée, contenant les parties neutres, fut desséchée par du sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé et le résidu distillé au vide poussé. Au début de la distillation, une décomposition doit se produire, car la pression monte légèrement, et dans le tube serpentin plongeant dans un vase de Dewar et refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone, quelques gouttes d'eau se condensent. A 168° sous une pression de 0,3 mm. passent 3,6 gr. d'une huile assez épaisse et qui cristallise assez rapidement. Afin de libérer les cristaux de l'huile adhérente on dissout tout le distillat dans du benzol et l'on précipite par de l'éther de pétrole. Les cristaux ainsi obtenus sont déjà relativement purs et peuvent être facilement cristallisés dans de l'alcool méthylique. Après environ cinq cristallisations, le point de fusion est de 116-117°. Recristallisé encore dans la benzine (70-80° et séché au vide poussé à température normale ils fondent à 117-117,5° cor.

(1) Helv. XIV, 203. (1931).

Analyse

3,731 mg. donnent 10,18 mg. CO₂ et 3,00 mg. H₂O
3,312 mg. donnent 9,05 mg. CO₂ et 2,67 mg. H₂O
C₁₈H₂₆O₃ Calc. C 74,5 H 8,9 %
trouvé C 74,41 74,52 H 9,00 9,02 %

Détermination de CH₃O

3,491 mg. donnent 2,927 mg. AgJ
C₁₈H₂₆O₃ calc. 10,70 % CH₃O
trouvé 10,83 % CH₃O

Semicarbazone

A partir des eaux-mères fut préparée, selon la méthode habituelle, la semicarbazone. Cristallisée dans du benzol (très difficilement soluble, mais par contre cristallisant très bien en fines aiguilles blanches) la semicarbazone est amenée à son point de fusion de 233-234 corr.

Après avoir été séchée quatre heures à température ordinaire dans le vide poussé, elle fut analysée.

3,493 mg. donnent 8,42 mg. CO₂ et 2,62 mg. H₂O
C₁₉H₂₉O₃N₃ calc. C 65,7 H 8,4 %
trouvé C 65,74 H 8,39 %

Une petite fraction distillant à 182° (0,3 mm.) livra après refroidissement également des cristaux. Ils se révélèrent identiques à ceux de la fraction inférieure.

Les parties neutres non cristallines, provenant de toutes les ozonisations, furent réunies et soumises à la distillation fractionnée au vide poussé. On obtient de cette façon les fractions suivantes :

- 1) fraction distillant de 160-165° 5 gr.
- 2) fraction distillant de 170-175° 0,8 gr.
- 3) fraction distillant de 178-185° 4,5 gr.

La semicarbone fut préparée à partir des trois fractions. Le rendement en produits cristallins a été le suivant :

1^{re} fraction 0,66 gr. de semicarbazone fondant à 231-232° corr.
2^{me} fraction 0,1 gr. de semi-carbazone fondant à 231-232° corr.
3^{me} fraction 0,60 gr. de semi-carbazone fondant à 231-232° corr

Tous ces produits identiques entre eux furent cristallisés dans du benzol, après quoi leur point de fusion s'établit à 233° corr. Un point de fusion obtenu par le mélange des semicarbazones mentionnées ci-dessus et de la semicarbazone provenant des cristaux fondant à 116-117° ne donna point de dépression. A partir des eaux-mères encore un peu de cristaux furent récupérés.

1,1 gr. de semicarbazone pure fut chauffé, pendant une demi-heure avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 5 %, au bain-marie. Il se forme une huile qui est reprise par l'éther. La solution étherée est lavée successivement avec de l'acide chlorhydrique dilué, de l'eau et de la soude caustique diluée. En acidifiant la portion de lavage alcalin on n'a observé qu'une très légère précipitation amorphe. Après avoir chassé l'éther, on reprend la masse huileuse par de l'éther de pétrole (point d'ébullition 70°), de cette manière l'on obtient 0,45 gr. d'un produit cristallin qui cristallisé une fois dans de la benzine (100-120°) fond à 117° corr. L'éther de pétrole une fois évaporé, il reste environ 0,22 gr. d'une huile épaisse que l'on n'a pu amener à cristalliser. En cuisant les cristaux avec de la potasse caustique alcoolique à 10 % on observe une forte coloration brune. Il n'a du reste été possible d'obtenir après cet essai de saponification qu'une masse résineuse neutre.

Cette dernière fut traitée par une magnésienne au iodure de méthyl en excès. Le produit de condensation ainsi obtenu, déshydrogéné avec du sélénium à 350° ne donna pas de produits cristallins, tout au moins il n'a pas été possible d'isoler du pimanthrène.

La quantité de produits acides n'étant pas suffisante pour les étudier et l'ozonisation nous livrant des résultats intéressants je décidai de la répéter.

Les ozonisations suivantes quoique faites dans les mêmes conditions que la première, m'ont donné des résultats différents. Les parties acides étaient contenues en beaucoup plus grande quantité et le cétone C₁₈H₂₆O₃ ne cristallisait pas directement mais devait être isolé en passant par la semi-carbazone.

II. Ozonisation

20 gr. d'éther agathène diméthylque ont été ozonisés de la même manière que dans la première ozonisation. Ils donnèrent surtout des produits de dégradation acides.

Ces produits acides réunis à ceux de la première ozonisation (ensemble 10,7 gr.) ont été dissous dans de l'alcool méthylque et additionnés de 20 cm³ d'une solution de potasse caustique à 10 % (rouge de phénolphthaléine). Ensuite on ajoute 8 gr. de nitrate d'argent dans 75 cm³ d'eau. Le sel d'argent ainsi obtenu est filtré, lavé, et séché au vide à 60°. La méthylation se fait avec du iodure de méthyl (quantité calculée plus 15 % d'excès). Le sel d'argent est suspendu dans de l'éther absolu et après avoir additionné la suspension de iodure de méthyl on chauffe au bain-marie pendant 24 heures.

L'éther méthylque ainsi obtenu est lavé avec de la soude caustique diluée, séché au sulfate de sodium anhydre et l'éther est chassé.

Le résidu est distillé au vide poussé. J'obtins ainsi une fraction principale (3 gr.) passant à 162-164° (0,5 mm).

Les fractions précédentes et suivantes furent mises de côté et étudiées avec les produits des ozonisations suivantes.

Malgré plusieurs essais de distillation, il ne m'a pas été possible d'obtenir des produits purs.

III. Ozonisation

50 gr. d'éther diméthylque de l'acide agathène-dicarbonique dissous dans 500 cm³ de tetrachlorure de carbone absolument sec furent traités par un courant moyen d'oxygène ozonisé. La décomposition de l'ozonide fut faite de la même manière que celle précédemment décrite. Aldéhyde et acide formique ainsi que l'acide oxalique furent déterminés qualitativement.

Après séparation en parties neutres et acides je distillai les premières au vide poussé. De 24,5 gr. j'obtins 13 gr. d'une huile épaisse distillant entre 150 et 190° sous 0,65 mm de pression. Le reste se décompose et forme une masse résineuse non distillable.

Deux autres ozonisations furent encore faites, j'employai pour cela 119 gr. d'éther agathène diméthylque et j'en retirai encore 17 gr. de produits neutres distillant entre 130 et 170° sous une pression de 0,4 mm. Toutes ces parties neutres avaient une tendance à cristalliser. Elles furent soumises à la distillation fractionnée au vide poussé. J'ai obtenu de cette façon trois fractions. Les fractions I et II furent analysées, la fraction III distillant au vide poussé entre 180 et 185° était tellement visqueuse qu'il n'était pas possible de la purifier par distillation, comme d'autre part elle ne cristallisait pas je la laissai de côté.

Fraction I

Distille entre 115 et 120°. Partie analysée entre 115 et 117° (0,2 mm).

3,719 mg. donnent 9,445 mg. CO₂ et 3,035 mg. H₂O
 $C_{17}H_{26}O_4$ calc. C 69,4 H 8,8 %
 trouvé C 69,25 H 9,13 %

Détermination de CH₃O selon Zeisel.

9,039 mg. donnent 7,518 mg. AgI
 $C_{17}H_{26}O_4$ calc. CH₃O 10,53 %
 trouvé CH₃O 10,74 %

Fraction II

Distille sous 0,2 mm. de pression à 154-159°. La fraction analysée entre 156-157°.

3,509 mg. donnent 9,05 mg. CO₂ et 2,74 mg. H₂O
 $C_{17}H_{26}O_4$ calc. C 69,4 H 8,8 %
 $C_{18}H_{28}O_4$ calc. C 70,1 H 9,1 %
 trouvé C 70,34 H 8,77 %

Détermination de CH₃O selon Zeisel.

	8,504 mg. donnent 7,39 mg. AgI	
C ₁₇ H ₂₆ O ₄	calc.	10,53 % CH ₃ O
C ₁₈ H ₂₈ O ₄	calc.	10,07 % CH ₃ O
	trouvé	11,48 % CH ₃ O

Partie acide

Les produits acides de toutes les ozonisations furent réunies et méthylées selon la méthode précédemment citée. Fractionnées au vide poussé elles donnent :

Fraction I

La fraction analysée distille entre 126 et 127° (0,23 mm.).

3,607 mg. donnent 8,40 mg. CO₂ et 2,69 mg. H₂O

3,673 mg. donnent 8,555 mg. CO₂ et 2,718 mg. H₂O

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	C 64,4	H 8,7
	trouvé	C 63,51	H 8,34 8,27 %

Détermination de CH₃O selon Zeisel.

9,555 mg. donnent 15,54 mg. AgJ.

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	pour 2 CH ₃ O	20,8 %
	trouvé	pour 2 CH ₃ O	21,49 %

Détermination du poids moléculaire selon Rast :

0,530 mg. substance dans 4,398 mg. camphre

t = 17,2°, 16,7°, 17°

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	298
	trouvé	284

Saponification :

10,544 mg. dans 2,5 cm³ 0,3 n. NaOH alcoolique. 8 h.

employent 0,584 cm³ n/10 NaOH.

poids équivalent 192,4

Le corps paraît difficilement saponifiable.

Fraction II

Distille entre 168 et 175°. Fraction analysée 170-171° (0,23 mm.).

3,688 mg. donnent 8,62 mg. CO₂ et 2,70 mg. H₂O

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	C 64,4	H 8,1 %
	trouvé	C 63,75	H 8,19 %

Détermination de CH₃O.

6,407 mg. donnent 10,65 mg. AgJ.

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	pour 2 groupes CH ₃ O	20,8 %
	trouvé	pour 2 groupes CH ₃ O	21,96 %

Détermination du poids moléculaire selon Rast.

0,515 mg. substance dans 4,997 mg. camphre

t = 12° (moyenne)

C ₁₆ H ₂₆ O ₅	calc.	298
	trouvé	285

Saponification.

14,747 mg. dans 2,5 cm³ NaOH alcoolique 0,3 normale 7,5 H.

Emploient 0,684 cm³ NaOH n/10

Poids équivalents trouvé 215,5

Dans ce cas également la substance n'a pas l'air d'être complètement saponifiée.

Essais d'oxydation de l'acide C₁₆ H₁₂ O₅

Cet acide obtenu par oxydation du carbure C₁₇ H₂₀ (voir partie théorique déshydrogénation de l'acide agathène-dicarbonique avec du sélénium) fut soumis à l'oxydation par l'hypobromite de sodium. Cette oxydation se fait à la température ordinaire. Plusieurs essais ne donnèrent aucun résultat. Chaque fois l'acide initial fut récupéré.

3,867 mg. donnent 9,53 mg. CO₂ et 1,52 mg. H₂O

4,200 mg. donnent 10,405 mg. CO₂ et 1,66 mg. H₂O

C₁₆ H₁₂ O₅

calc. C 67,58 H 4,26

trouvé C 67,21 67,56 H 4,40 4,42 %

Oxydation de l'acide agathène-dicarbonique par le permanganate de potassium. (24 atomes d'oxygène actif)

50 gr. d'acide agathène-dicarbonique pur sont dissous dans 1500 cm³ d'eau contenant la quantité calculée de potasse caustique. On introduit lentement 378 gr. de permanganate de potassium dissous dans 6000 cm³ d'eau. Le mélange est remué pendant la durée de la réaction. On maintient la température en dessous de 30°, jusqu'à ce que 10 atomes d'oxygène aient été absorbés, après quoi on chauffe à 40°. Durée totale de l'oxydation 200 heures. Quand tout le permanganate a été employé on filtre. Le bioxyde de manganèse est lavé à l'eau chaude et l'eau de lavage réunie au filtrat. On traite ce dernier par de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement basique et l'on réduit son volume à 900 cm³, moment où les sels inorganiques commencent à précipiter. La solution est alors acidifiée par de l'acide chlorhydrique et un léger précipité jaune est filtré. Les eaux-mères sont extraites à l'éther. Après l'évaporation de l'éther on recueille 22 gr. d'une masse brune, caractérisée par une forte odeur d'acide acétique. Cette masse est distillée au vide à la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'acide. Le produit de la distillation est recueilli dans un tube serpentin bien refroidi. Les acides volatils sont extraits à l'éther et après avoir chassé ce dernier on obtient un liquide mobile incolore, sentant l'acide acétique. A côté de cette odeur on ne remarquait aucune des odeurs caractéristiques des acides gras supérieurs. Distillé, tout le liquide avait passé avant 100°. Il fut traité d'abord par du chlorure de thionyl et

ensuite par l'aniline. Le produit cristallin ainsi obtenu fut après purification identifié par comparaison des points de fusion. C'est de l'acétanilide.

Les acides non volatils solubles dans l'eau ont été étherifiés au moyen du sel d'argent et du iodure de méthyl. L'éther ainsi obtenu, lavé à l'alcali, est, après avoir été séché, soumis à la distillation fractionnée. On obtient ainsi les fractions suivantes :

1)	0,5 mm.	60-120°	quelques gouttes
2)	»	120-140°	1,34 gr.
3)	»	140-155°	peu
4)	»	155-162°	1,1 gr.
5)	»	162-185°	1,0 gr.
6)	»	185	0,2 gr.

Analyse de la fraction 4

3,406 mg.	donnent	7,520 mg. CO ₂	et	2,44 mg. H ₂ O
C ₁₅ H ₂₄ O ₆		calc.	C 60,0	H 8,0 %
		trouvé	C 60,22	H 8,02 %

Détermination des groupes méthoxyliques.

5,041 mg.	donnent	11,032 mg. AgJ
C ₁₅ H ₂₄ O ₆		calc. pour CH ₃ O 31,0 %
		trouvé pour CH ₃ O 28,91 %

Saponification.

12,076 mg. dans 4 cm³ de KOH alcoolique n/10 pendant 1 heure
emploient 0,574 cm³ KOH n/10

C ₁₅ H ₂₄ O ₆	poids mol.	calc.	300
	poids équiv.	trouvé	210

Analyse de la fraction 6

3,408 mg.	donnent	7,705 mg. CO ₂	et	2,40 mg. H ₂ O
C ₁₆ H ₂₆ O ₆		calc.	C 61,1	H 8,3 %
		trouvé	C 61,66	H 7,88 %

Détermination de CH₃O

4,501 mg.	donnent	9,049 mg. AgJ
C ₁₆ H ₂₆ O ₆		calc. pour (CH ₃ O) ₃ 29,0
		trouvé pour (CH ₃ O) ₃ 26,6

Saponification.

22,580 mg. dans 4 cm³ KOH alcoolique n/10 1 h.
emploient cm³ KOH n/10

C ₁₆ H ₂₆ O ₆	poids mol.	calc.	314
	poids équiv.	trouvé	207

La fraction 4 a été saponifiée par 0,7 gr. de soude caustique dans 0,8 cm³ d'eau et 4,5 cm³ d'alcool méthylique. On espérait de cette manière trouver l'acide C₁₂. Le produit obtenu étant une huile, fut de nouveau soumis à la saponification avec de la soude caustique à 15 %. On obtint cette fois également une huile qui ne cristallisa pas.

La fraction 6 à laquelle on a au préalable réuni une partie de la fraction 5 fut également saponifiée par de la soude caustique alcoolique à 20 %. Après une cuisson de 5 heures le produit fut extrait. Il ne fut pas possible de l'amener à cristalliser.

La fraction 2, saponifiée ne donna également aucun produit cristallin.

Déshydrogénation de la colophane

De la colophane fut déshydrogénée d'après la méthode de Diels.

Les produits de déshydrogénation sont repris par l'éther, lavé avec de la soude caustique diluée, séché et distillé au vide poussé. Lors de la distillation j'ai obtenu deux fractions, la première passant de 100 à 125° sous une pression de 0,3 mm. et une seconde, celle-ci contenant le rétène, distillant entre 150 et 160° sous une pression de 0,3 mm. Cette dernière se solidifie rapidement et, après cristallisation dans l'alcool méthylique, l'on obtient du rétène pur.

Oxydation du rétène en chinone de rétène

Lors de cette oxydation, précédemment décrite par plusieurs auteurs ¹⁾, on employait le double du poids de la substance à oxyder, en anhydride chromique. J'ai légèrement modifié cette méthode en oxydant avec la quantité calculée plus un excès d'environ 15 % d'anhydride chromique. De cette façon on augmente sensiblement le rendement.

A 35 gr. de rétène dissous à chaud dans un minimum d'acide acétique glacial, on ajoute lentement une solution chaude saturée de 35 gr. d'anhydride chromique dans de l'acide acétique glacial. La réaction très violente commence immédiatement et il est à conseiller, non seulement de cesser de chauffer le mélange, mais même de le refroidir, la chaleur de réaction étant suffisamment grande pour que l'oxydation continue à se faire. Après l'introduction de tout l'anhydride chromique, l'on chauffe pendant 2-3 heures. Il est recommandé de laisser reposer le mélange pendant quelques jours, le chinone de rétène cristallisant alors. J'ai obtenu ainsi 19 gr. d'un chinone très pur, fondant à 189°. La quantité théoriquement possible est de 35,5 gr. ce qui me fait un rendement de 48,1 %. D'autres oxydations faites de la même manière donnèrent des résultats à peu près identiques.

Oxydation de la chinone de rétène par l'eau oxygénée

D'abord fut essayée une méthode d'oxydation de la chinone de rétène dans de la pyridine par le permanganate de potassium. Cette méthode ne donna pas de bons résultats.

(1) L. Ruzicka et J. Meyer. Helv. V, 592.

Pour cette raison j'entrepris l'oxydation par l'eau oxygénée. Comme solvant j'employai de l'acide acétique glacial, qu'on a soin de cuire au préalable avec de l'anhydride chromique et qui, distillé, nous donne un solvant pur et résistant aux agents oxydants.

18 gr. de chinone de rétène dissous dans 250 cm³ d'acide acétique glacial sont chauffés au bain-marie. On ajoute lentement de l'eau oxygénée à 30 % (Perhydrol, Merk) jusqu'à décoloration de la solution, à quoi 107 cm³ sont nécessaires.

L'acide acétique est chassé par distillation au vide et l'on obtient une masse mielleuse qui reprise par l'éther est séparée en parties neutres et acides. J'obtins 2 gr. des premières et 18,4 gr. des secondes.

Les parties acides ne cristallisant pas furent méthylées en chauffant les sels d'argent avec du iodure de méthyl. J'ai obtenu ainsi 16 gr. d'éther et 1,8 gr. de parties acides furent récupérées.

L'éther distillé au vide poussé (0,3 à 0,4 mm.) a donné les fractions suivantes :

1)	fraction passant jusqu'à	150°	0,5 gr.
2)	»	153-159°	8,7 gr.
3)	»	170-180°	2,3 gr.

La fraction principale fut distillée encore plusieurs fois et une partie distillant entre 155-156° fut analysée :

3,464 mg. donnent	9,295 mg. CO ₂	et	2,06 mg. H ₂ O
C ₂₀ H ₂₂ O ₄	calc. C	73,5	H 6,8 %
	trouvé C	73,18	H 6,66 %

Cette oxydation fut refaite plusieurs fois et l'éther diméthylé de l'acide 2-méthyl-3'-isopropyl-diphényl-1.1'-dicarbonique, ainsi obtenu, n'ayant jamais pu être amené à cristalliser, fut distillé et deux des fractions analysées. Fraction distillant sous 0,2 mm. de pression à 154-156°.

3,80 mg. donnent	10,05 mg. CO ₂	et	2,34 mg. H ₂
C ₂₀ H ₂₂ O ₄	calc. C	73,5	H 6,8 %
	trouvé C	72,11	H 6,89 %

Fraction distillant à 165-166° (0,42 mm.)

2,971 mg. donnent	8,08 mg. CO ₂	et	1,77 mg. H ₂ O
C ₂₀ H ₂₂ O ₄	calc. C	73,5	H 6,8 %
	trouvé C	74,17	H 6,67 %

Saponification de l'éther

J'ai saponifié l'éther en le chauffant au bain-marie avec de la potasse caustique alcoolique à 5 %. L'alcool est ensuite chassé et le résidu acidifié extrait à l'éther. L'acide est à son tour extrait par de la soude caustique très diluée et après acidification repris par l'éther. Après avoir chassé l'éther on obtient

l'acide sous forme d'une masse mielleuse et qui ne cristallise pas malgré plusieurs essais. La saponification se fait quantitativement.

Produit secondaire neutre

Ce produit obtenu continuellement avec le rendement de 10 % est un corps jaune, cristallisant facilement dans l'alcool méthylique et qu'on peut sublimer au vide poussé.

Lors de l'oxydation du chinone de primanthrène, un corps semblable a été obtenu. Les analyses plusieurs fois refaites ont donné les mêmes résultats, résultats ne correspondant malheureusement à aucune formule simple.

Analyse

3,178 mg.	donnent	9,375 mg.	CO ₂	et	1,83	H ₂ O		
C ₁₆ H ₁₆ O ₂		calc.	C	80,0	H	6,7	%	
C ₁₆ H ₁₄ O ₂		calc.	C	80,7	H	5,9	%	
C ₁₇ H ₁₆ O ₂		calc.	C	81,0	H	6,3	%	
		trouvé	C	80,45	H	6,44	%	

Analyse de la substance après deux sublimations

3,571 mg. donnent 10,55 mg. CO₂ et 2,05 mg. H₂O
trouvé C 80,57 H 6,42 %

Détermination de l'hydrogène actif d'après Zéréwitinoff

5,06 mg. donnent 0 cm³ CH₄
Pas d'hydrogène actif

Décarboxylation de l'acide obtenu à partir du chinone de rétène

2,9 gr. de cet acide ont été traités par une solution de baryte à 10 % jusqu'au rouge de phénolphtaléine. Le sel de barium ainsi formé est évaporé à sec et ensuite séché au vide à une température de 150-180° jusqu'à poids constant. En même temps, on sèche dans des conditions identiques de la chaux sodée finement pulvérisée.

Le sel de barium est ensuite mélangé à 3,5 fois son poids de chaux sodée et pour améliorer la conductibilité on ajoute au mélange de la limaille de cuivre.

La décarboxylation se fait dans un ballon selon Claisen muni de deux thermomètres, dont l'un plonge dans le mélange de réaction.

J'ai employé deux récipients de condensation, le premier un tube à essais tubulé et le second un tube serpentin plongeant dans un vase de Dewar contenant de l'acétone et de la neige carbonique. L'appareil doit être construit de façon que toutes les parties de verre se touchent, ainsi, le produit de distillation ne peut entrer en contact avec les joints en caoutchouc.

Le ballon Claisen est placé dans un bain métallique et chauffé lentement à 340° (température intérieure). A cette température et sous pression de 0,4 mm. distillent les premières gouttes. La majeure partie passe entre 380 et 440°. L'huile jaunâtre condensée dans les deux tubes est reprise par l'éther, lavée avec de la soude caustique diluée, l'éther séché avec du sulfate de sodium anhydre et le solvant chassé. 2,9 gr. d'acide donnèrent 3,7 gr. de sel de barium, ceux-ci décarboxylés avec 12 gr. de chaux sodée livrèrent 1,05 gr. d'une huile neutre.

La purification se fait de la façon suivante : on dissout l'huile dans du pentane et on agite avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que ce dernier reste incolore. Après cela l'huile est plusieurs fois distillée sur du sodium.

J'ai obtenu les deux fractions suivantes :

Fraction 1) Distille entre 132-136° (0,3 mm.).

2,790 mg.	donnent	9,355 mg.	CO ₂	et	2,125 mg.	H ₂ O
2,975 mg.	donnent	9,97 mg.	CO ₂	et	2,24 mg.	H ₂ O
C ₁₆ H ₁₈	calc.	C	91,4		H	8,6 %
	trouvé	C	91,45		H	8,52 %
		C	91,40		H	8,43 %

Fraction 2) Distille à 145-150° (0,3 mm.).

3,247 mg.	donnent	10,905 mg.	CO ₂	et	2,39 mg.	H ₂ O
3,271 mg.	donnent	11,01 mg.	CO ₂	et	2,41 mg.	H ₂ O
C ₁₆ H ₁₈	calc.	C	91,4		H	8,6 %
	trouvé	C	91,60 ; 91,80		H	8,24 ; 8,25 %

Le carbure ainsi obtenu devrait être le 3-méthyl-4'-isopropyl-diphényl. Les résultats de l'analyse de la première fraction correspondent mieux que ceux de la seconde aux pourcentages théoriques du carbure.

La réaction fut refaite plusieurs fois et à la fin je possédais 2 gr. de carbure.

Oxydation du carbure en acide dicarbonique

Pour commencer j'ai essayé l'oxydation par le permanganate de potassium en milieu basique, le carbure étant suspendu dans l'eau. Le permanganate était ajouté sous forme d'une solution à 5 % à la solution à 5 % de potasse caustique dans laquelle était suspendu le carbure. On chauffe le tout 24 heures au bain-marie. Quoique tout le permanganate fût décoloré, j'ai pu récupérer la moitié du carbure, tandis que l'autre moitié était trop oxydée. J'ai cherché une autre méthode et ai choisi celle de l'oxydation par le permanganate dans de la pyridine.

La pyridine doit être pure et doit être au préalable cuite avec du permanganate jusqu'à saturation.

2 gr. de carbure dissous dans 100 cm³ de pyridine furent chauffés au bain-marie, dans un ballon à col rodé surmonté d'un réfrigérant ascendant. La quantité calculée de permanganate (12,5 grammes), dissoute dans 50 cm³ de pyridine fut ajoutée en trois portions. Après une cuisson de 12 heures la coloration disparaît. La pyridine est chassée à la vapeur d'eau, la masse restante acidifiée par de l'acide sulfurique dilué et le dioxyde manganèse détruit par du bisulfite. L'acide précipité est alors repris par l'éther, séparé des parties neutres par une extraction à la soude caustique diluée, précipité à nouveau et repris dans l'éther. On l'en extrait cette fois avec du carbonate de sodium et l'on précipite l'acide à chaud avec de l'acide chlorhydrique. On le filtre et on extrait les eaux-mères à l'éther.

J'obtins ainsi 1,8 gr. d'une masse jaune et qui, comme sa coloration le laissait supposer, se révéla non saturée. En solution alcaline 6 gr. de permanganate furent décolorés et, après acidification, la substance en absorba 3 autres. Après destruction du dioxyde de manganèse et extraction de la même manière que celle précédemment décrite, j'obtins 1,1 gr. d'une substance toujours jaune. Elle absorba à nouveau 7 gr. de permanganate. Après extraction et purification je n'en possédais plus que 0,6 gr. La coloration jaune n'avait pas disparu.

Ces 0,6 gr. furent repris par l'acétone et partagés en parties facilement et difficilement solubles dans ce dernier. Les secondes après traitement par du chlorure de thionyl furent chauffées avec de l'alcool méthylique.

L'éther méthylique ainsi obtenu est sublimé au vide poussé. Il passe d'abord entre 90-100° (0,3 mm.) l'éther méthylique de l'acide téréphtalique et ensuite à environ 200° une substance jaune. Cette dernière n'a pas de point de fusion bien déterminé. Observée au microscope, elle commence à fondre à 90°, continue à 135° et c'est seulement à 164° qu'elle est complètement fondue.

J'en possédais en tout 200 mg. et ne réussis pas malgré plusieurs essais à obtenir un produit pur.

Il est à noter que cette substance n'est pas identique à l'acide diphényl-3-4'-dicarbonique synthétisé par T. Reichstein.

Les micro-analyses furent faites au laboratoire de micro-analyse de la section de chimie de l'E. P. F. par le dr M. Furter et ses collaborateurs que je tiens à remercier.

CURRICULUM VITAE

Je, Alfred Tallichet, originaire d'Orbe (Vaud), suis né le 20 avril 1908 à Helsingfors (Finlande) où mon père, Alfred Tallichet, était établi comme médecin.

Après avoir fréquenté jusqu'en 1917 une école particulière à Helsingfors, j'ai suivi, mes parents étant venus s'installer à Pétersbourg, l'école de l'Eglise réformée allemande.

Rentrés en Suisse en 1920, mes parents vinrent habiter Lausanne. Mon père y est décédé en 1922. J'ai fréquenté à Lausanne l'Ecole Nouvelle de Chailly et le Collège scientifique cantonal.

Après avoir subi avec succès l'examen d'entrée de l'E. P. F. en septembre 1926, j'ai été immatriculé comme étudiant régulier à la section de chimie.

Au printemps j'ai fait mon école de recrues à Thoun et Savatan et, dès lors, chaque année un cours de répétition.

Ayant obtenu mon diplôme d'ing. chim. en mai 1930, je commençai immédiatement un travail de doctorat. Ce travail fait sous la direction de Monsieur le prof. L. Ruzicka a été terminé au courant de l'été dernier.

Zurich, le 24 février 1933.