

Comptes rendus  
hebdomadaires des  
séances de l'Académie  
des sciences / publiés...  
par MM. les secrétaires  
perpétuels

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1835-1965.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

\*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

\*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

\*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

\*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter [reutilisation@bnf.fr](mailto:reutilisation@bnf.fr).

sont donc lumineux par eux-mêmes. Or cette *luminosité propre disparaît, si la poudre est additionnée de picrate de potassium*. Il semble donc qu'en présence du potassium il y ait désactivation de certaines molécules, qui peut-être jouent un rôle dans l'inflammation des gaz au contact de l'air.

Dans le but d'étudier la nature de ces molécules activées, nous avons cherché à obtenir le spectre de la luminosité observé dans l'azote, mais, dans nos premières expériences, nous n'avons enregistré qu'un faible spectre continu, peut-être par suite de l'existence de surpression dans les tourbillons qui se produisent à la sortie du jet gazeux, peut-être aussi par suite de la faible intensité du spectre de bandes.

Ces essais ont malheureusement été interrompus par les événements.

Notons en terminant un fait curieux : parmi les différents sels de potassium essayés, le métaphosphate s'est comporté d'une façon tout à fait anormale; non seulement ce sel n'est pas antilueur, mais la lueur, supprimée par addition de picrate de potassium, réapparaît, si, à côté du picrate, on ajoute du métaphosphate. L'action particulière de ce sel doit, sans doute, être attribuée à la formation de phosphore libre, sous l'action des gaz réducteurs.

**CHIMIE ORGANIQUE.** — *Sur l'hydrogénation sélective de l'aldéhyde cinnamique sous l'influence du nickel Raney*. Note (1) de MM. **LÉON PALFRAY**, **SÉBASTIEN SABETAY** et **BERNARD GAUTHIER**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique pose un problème particulier du fait que la chaîne présente deux doubles liaisons, éthénique et carbonyle, qui doivent, *a priori*, être inégalement résistantes à la fixation de l'hydrogène.

Nous avons déjà étudié (2), à ce point de vue, l'hydrogénation des ionones  $\alpha$  et  $\beta$ . Avec ces deux corps, la liaison éthénique de la chaîne s'attaque la première, mais il faut remarquer que, dans les mêmes conditions, il ne faut, pour la saturer, que 8 minutes dans le cas de l' $\alpha$ -ionone contre 1 heure pour l'isomère  $\beta$ , ce qui est lié à ce fait que, dans la  $\beta$ -ionone, la double liaison est conjuguée avec une double liaison intracyclique.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'hydrogénation de l'aldéhyde cinnamique.

C'est ainsi que E. Fischer et Hoffa (3) préparent le phényl-3-propanal en réduisant la fonction éthénique par le sodium et l'alcool, après avoir bloqué la fonction carbonyle en la transformant en acétal. Industriellement, on effectue la même réduction par un mélange

---

(1) Séance du 5 juillet 1943.

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY et J. KANDEL, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1376; J. KANDEL, *Ann. Chim.*, 11<sup>e</sup> série, 11, 1938, p. 90.

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 1991.

de Ni et d'oxyde [A. Wagner (<sup>4</sup>)], ou avec un amalgame d'aluminium en solution alcaline [W. E. Gilburg (<sup>5</sup>)].

En 1915, avec le platine colloïdal, A. Skita (<sup>6</sup>) a pu conduire l'hydrogénation aux stades : aldéhyde saturé, alcool saturé et même alcool octahydrocinnamique en arrêtant l'opération après l'absorption de 1, 2 ou 5<sup>mol</sup> d'hydrogène respectivement.

M. Delépine et C. Hanegraeff (<sup>7</sup>) ont, de leur côté, réussi à hydrogéner l'aldéhyde cinnamique jusqu'au terme aldéhyde saturé ou alcool saturé, à température et pression ordinaires, au moyen de nickel Raney, platiné ou non, avec ou sans soude. C'est la durée d'hydrogénation plus ou moins prolongée qui permettait d'arrêter l'absorption après la saturation de la liaison éthénique ou de la conduire jusqu'à hydrogénation du carbonyle.

Enfin, tout récemment, L. Bert (<sup>8</sup>) a obtenu l'alcool phénylpropylique et ses homologues alcoylés nucléaires par hydrogénation, suivant la méthode de Bouveault et Blanc, des aldéhydes saturés, obtenus eux-mêmes par synthèse et par une voie toute différente.

Nous nous proposons ici de déterminer, en présence du nickel Raney, le seuil d'hydrogénation et les étages de température les plus convenables à l'hydrogénation sélective de la chaîne latérale de l'aldéhyde cinnamique, d'où peuvent résulter trois états distincts d'hydrogénation : phénylpropanal, phénylpropénol, phénylpropanol; l'appareil décrit par l'un de nous (<sup>9</sup>) étant particulièrement apte à déceler la liaison entre la température et la vitesse d'hydrogénation. Par comparaison avec les constantes du produit de départ, l'indice d'iode nous fera connaître le degré de saturation de la liaison éthénique; l'indice d'oximation et l'indice d'acétylation pyridinée mesureront respectivement la teneur en carbonyle restant et en alcool formé.

D'après les indications préliminaires du diagramme d'une hydrogénation d'essai, à température régulièrement croissante, on a ensuite fait une série d'opérations distinctes à 15, 35, 55-60, 75 puis 100-105°.

Le tableau ci-dessous résume les résultats :

t°.	Indice d'iode:	Taux d'oximation (aldéhyde %).	Taux d'acétylation pyridinée (alcool %).	nb°.
Avant hydrogénation.....	189,8 (98,8 %)	100	0	1,6230
15° .....	92,6 (42,6 %)	77,8	22,2	1,5778
35 .....	14,8 (7,7 %)	59,4	42,1	1,5440
55-60 .....	4,10 (2,1 %)	52,8	53,6	1,5382
75 .....	0	0	—	—
100-105 .....	0	0	102,8	1,5160

Pour séparer la portion aldéhydique de la portion alcoolique, la marche qui nous a donné les meilleurs résultats a consisté à faire d'abord la combi-

(<sup>4</sup>) *Die Riechstoffe und ihre Derivate*, II, p. 590.

(<sup>5</sup>) *Brevet russe*, n° 38 632.

(<sup>6</sup>) *Ber. d. chem. Ges.*, 48, 1915, p. 1691.

(<sup>7</sup>) *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 4, 1937, p. 2087.

(<sup>8</sup>) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 356.

(<sup>9</sup>) L. PALFRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 5<sup>e</sup> série, 3, 1936, p. 508.



raison bisulfite. Mais l'hydrolyse, soit par le carbonate de sodium, soit par l'acide sulfurique dilué, s'est révélée peu avantageuse à cause de la résinification partielle. La méthode de A. Barbot <sup>(10)</sup> au contraire, par déplacement au moyen du formol, nous a donné toute satisfaction. L'aldéhyde étant éliminé, le liquide restant est repris par l'éther, lavé au carbonate et séché. Par distillation, on isole alors l'alcool phénylpropylique pur. On peut aussi, après s'être débarrassé de l'aldéhyde, isoler l'alcool tout à fait pur par l'intermédiaire de son ester borique.

Constantes de l'alcool,  $E_{1,2}$  117°;  $n_D^{16}$  1,5270;  $d_4^{18}$  1,0017;  $R_D$  calculé 41,68; trouvé 41,74; phényluréthane F 47°; éther tritylique 81°.

Constantes de l'aldéhyde,  $E_{1,2}$  97,5-98°;  $n_D^{16}$  1,5230;  $d_4^{17}$  1,0139;  $R_D$  calculé 40,17; trouvé 40,34; dinitro-2.4 phénylhydrazone F 158-159°.

Dans le produit hydrogéné à 100-105° on trouve, à la distillation, une faible fraction de tête,  $E_{1,4}$  108-109°, ce qui pourrait correspondre à la présence d'un peu de cyclohexylpropanol. Mais surtout on trouve une portion de queue,  $E_{1,4}$  200°, qui pourrait être un produit de doublement de la molécule analogue à ceux déjà signalés par P. Mastagli <sup>(11)</sup>.

*Conclusion.* — Par hydrogénation sélective au moyen du nickel Raney, nous avons pu suivre la saturation progressive de l'aldéhyde cinnamique, séparer l'un de l'autre l'aldéhyde saturé et l'alcool saturé, et enfin déterminer la température optimum de préparation du phénylpropanol qui n'avait pas encore été obtenu quantitativement par cette voie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions moléculaires par déshalogénéation au cours de l'action de  $IMgCH_3$  sur les chloro-3 décalones-2. Obtention de quatre méthyl-décalones (sans régression de cycle) et de trois acétylhexahydroindanes (avec régression de cycle).* Note de M<sup>lle</sup> GERMAINE CAUQUIL et M. GEORGES TSATSAS, présentée par M. Marcel Delépine.

L'un de nous fut parmi les premiers, avec Godchot <sup>(1)</sup>, à signaler la régression de cycle qui se produit lorsqu'on fait réagir les organomagnésiens sur les chlorocyclanones. M. Tiffeneau <sup>(2)</sup> en a ultérieurement précisé le mécanisme semipinacologique, non seulement en ce qui concerne la migration d'un chaînon du cycle entraînant la régression, mais aussi pour la réaction qui peut accompagner la précédente et qui consiste dans la migration du radical de l'organomagnésien avec formation d'une alcoylcyclanone sans modification de cycle.

<sup>(10)</sup> *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 728.

<sup>(11)</sup> *Ann. Chim.*, 11<sup>e</sup> série, 10, 1938, p. 310.

<sup>(1)</sup> M. GODCHOT et M<sup>lle</sup> G. CAUQUIL, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 375.

<sup>(2)</sup> *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1284; TIFFENEAU et TCHOUBAR, *ibid.*, 198, 1934, p. 1941; TIFFENEAU et M<sup>lle</sup> S. LE TELLIER, *ibid.*, 216, 1943, p. 856.