

de la semicarbazone est à 174° et le p. de f. du mélange de cette semicarbazone avec celle de la triméthyl-cycloheptanone précédemment décrite ne subit aucune dépression.

Analyse de la semicarbazone.

3,898 mgr. subst. ont donné 8,913 mgr. CO₂ et 3,427 mgr. H₂O

4,170 mgr. subst. ont donné 0,7566 cm³ N₂ (25°, 732 mm)

C₁₁H₂₁ON₃ Calculé C 62,51 H 10,02 N 19,90%

Trouvé „ 62,36 „ 9,84 „ 20,02%

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Laboratoires Scientifiques *L. Givaudan & Cie.*,
Genève-Vernier.

66. Extension de cycles dans la série hydroaromatique

II. Essais avec la 1,1,3-triméthyl-cyclohexyl-méthylamine-2 (Dihydro-cyclogéranyl-méthylamine)

par *Henri Barbier*.

(I. IV. 40.)

Les nitriles cyclogéraniques (I et Ibis) fournissent par hydrogénation la *dihydro-cyclogéranylamine* (II) qui, traitée par l'acide nitreux selon les indications de *Wallach*¹⁾, fournit divers produits parmi lesquels il a été possible d'isoler et de caractériser les substances suivantes:

a) Un *triméthyl-cycloheptène* (III) dont la formation peut être admise par analogie avec celle du cycloheptène rencontré par *Ruzicka* et *Brügger*²⁾ dans les produits de désamination de la cyclohexyl-méthylamine.

b) Le *cyclocitronellol* ou *dihydro-cyclogéranol* (IV) dont la formation résulte de la réaction générale de l'acide nitreux sur les amines primaires et dont la constitution a été confirmée par ses produits d'oxydation, le *dihydro-cyclocitral* (V) et l'acide *dihydro-cyclogéranique* (VI).

c) Deux *triméthyl-cycloheptanols* isomères (VII et VIIbis) produits par l'insertion d'un groupe CH₂ entre les atomes de carbone 1 et 2 ou 2 et 3 du noyau hydroaromatique de la cyclogéranylamine (II). Ces deux isomères n'ont pu être complètement séparés en raison de leurs points d'ébullition voisins, mais leur existence est attestée par l'identification de leurs produits d'oxydation, les *triméthyl-cyclo-*

¹⁾ A. 353, 326 (1907).

²⁾ Helv. 9, 399 (1926).

heptanones (VIII et VIIIbis) qu'il est possible de séparer au moyen de leurs semicarbazones.

Le triméthyl-cycloheptène (III) fournit, par oxydation au moyen d'anhydride sélénieux, la *triméthyl-cyclohepténone* (IX).

Les deux triméthyl-cycloheptanones et la triméthyl-cyclohepténone se prêtent à la préparation des éthers glycidiques correspondants (X et XI) qu'il a été possible de transformer en aldéhydes dérivés (XII et XIII), avec incertitude sur la position des groupes glycidique ou aldéhydique.

Ces aldéhydes peuvent prendre place à côté de ceux qui ont été obtenus à partir des triméthyl-cycloheptanones résultant de la distillation sèche des sels de thorium ou d'uranium d'acides triméthylhexane-dicarboniques¹⁾.

La constitution de ces différents produits présente des possibilités d'isomérisie qui n'ont pas été élucidées dans la présente étude. La formation de stéréoisomères est aussi certaine.

La *dihydro-cyclogéranylamine* se présente sous deux formes qui peuvent être séparées par les différences de solubilité de leurs sels et qui ne peuvent être que des stéréoisomères. La proportion de ces deux bases varie selon les conditions d'hydrogénation qu'on peut réaliser par voie catalytique ou par l'action du sodium sur le nitrile en solution dans l'alcool amylique. *Cooke*²⁾ a récemment publié une observation analogue.

Le mélange des *triméthyl-cycloheptanols* porté à l'ébullition en présence de bisulfate de potassium subit une déshydratation partielle en formant du triméthyl-cycloheptène. Une partie du mélange résiste à la déshydratation et l'on peut admettre que le triméthyl-cycloheptanol qui se déshydrate est celui qui possède la constitution représentée par la formule (VIIbis) dont l'hydroxyle peut facilement se séparer par formation d'eau avec l'hydrogène du carbone tertiaire 4. Le triméthyl-cycloheptène ainsi obtenu possède les mêmes caractères physiques (point d'ébullition, densité, indice de réfraction) que celui qui se produit spontanément par désamination de la dihydro-cyclogéranylamine, mais il ne lui est pas identique, car ces deux triméthyl-cycloheptènes donnent par oxydation au moyen d'anhydride sélénieux des triméthyl-cyclohepténones dont les semicarbazones sont différentes.

La constitution de la triméthyl-cyclohepténone (IX) a été admise par analogie avec celles des produits d'oxydation par l'anhydride sélénieux d'hydrocarbures cycliques non saturés dont les constitutions ressortent des travaux d'*Allard*³⁾, de *E. Borgwardt* et *E. Schwenk*⁴⁾

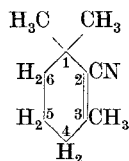
¹⁾ Brevets français N° 744343 et 744345.

²⁾ Soc. 1939, 518.

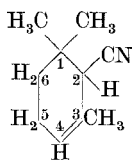
³⁾ Thèse Bordeaux 1933.

⁴⁾ Am. Soc. 56, 1185 (1934).

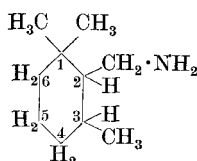
et de *J. Taboureau*¹⁾ d'après lesquels la fonction cétonique doit de préférence s'installer en position conjuguée 5.



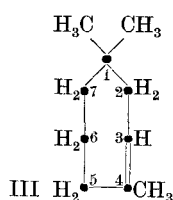
I



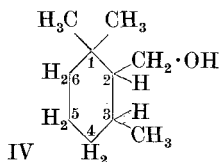
Ibis



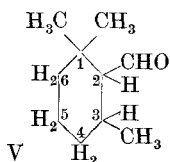
II



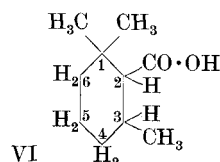
III



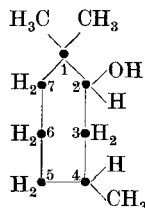
IV



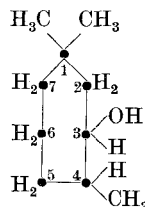
V



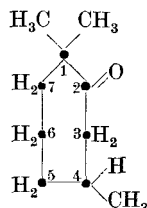
VI



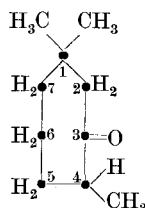
VII



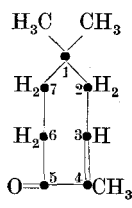
VIIbis



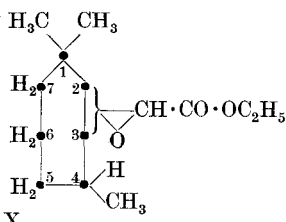
VIII



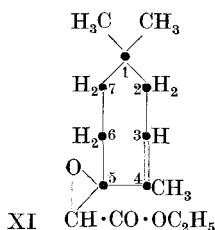
VIIIbis



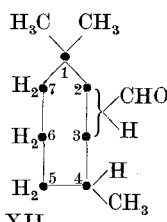
IX



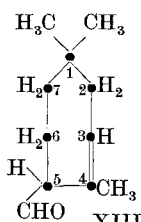
X



XI



XII



XIII

Partie expérimentale.

Dihydro-cyclogéranylamine (II). Le nitrile cyclogéranique contenant les deux isomères α et β est mélangé avec un poids égal de toluène, et, additionné de catalyseur à base de nickel *Raney*, on le soumet à l'action de l'hydrogène dans un autoclave muni d'un agitateur, sous pression de 30 à 50 atm. à une température de 110° environ. Lorsque la pression demeurant constante indique qu'il ne se produit plus d'absorption d'hydrogène, l'opération est arrêtée, le nickel est séparé par filtration et la masse entière est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau. Il distille ainsi le toluène, la dihydro-cyclogéranylamine et du nitrile non transformé. Dans le résidu d'entraînement on trouve de la base secondaire $\text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2$.

¹⁾ C. r. 200, 244 (1935).

La solution de toluène est épuisée par agitation avec un excès d'acide chlorhydrique à 5 %, la solution acide est sursaturée avec de la soude caustique, la base qui se sépare est décantée, séchée sur de la potasse caustique solide et distillée dans le vide.

Le dihydro-cyclogéranylamine ainsi obtenue n'est pas une substance unique. Si on la dissout dans un léger excès d'acide chlorhydrique à 15 %, on obtient après refroidissement de la solution une abondante cristallisation d'un chlorhydrate qu'on purifie complètement par recristallisation dans son poids d'acide chlorhydrique à 2 % où il se dépose en longues aiguilles blanches et brillantes. De ce sel, on retire la base en le traitant par un excès de soude caustique.

Cette substance constitue une base forte, hygroscopique, fixant le gaz carbonique de l'air. Son p. d'éb. est situé à 62° sous 4 mm. et 212,5° sous 732 mm. (corr.).

n_D^{20} : 1,4715, d_{20} : 0,8836. P. de f. du chloromercurate 215°, p. de f. du chloroplatinate 287° sous décomposition.

Analyse de la dihydro-cyclogéranylamine. (Des précautions doivent être prises pendant la pesée de la base pour la soustraire à l'action de l'humidité et du gaz carbonique de l'air.)

3,608 mgr. subst. ont donné 10,252 mgr. CO₂ et 4,400 mgr. H₂O

3,385 mgr. subst. ont donné 0,2646 cm³ N₂ (20°, 746 mm)

C ₁₀ H ₂₁ N	Calculé C 77,33	H 13,64	N 9,03%
Trouvé „	77,49	„ 13,64	„ 8,94%

Analyse du chlorhydrate.

0,2475 gr. ont nécessité 12,85 cm³ AgNO₃ 0,1-n.

C₁₀H₂₂NCl Calculé Cl 18,54 Trouvé Cl 18,46%

La solution-mère du chlorhydrate précédent fournit, par saturation à l'acide chlorhydrique gazeux, un sel cristallisé qui ne recristallise pas, comme le précédent, dans l'acide chlorhydrique à 2 %. La base retirée de ce sel n'a pas un point d'ébullition fixe et passe de 209° à 212°, sans doute parce qu'elle est un mélange de stéréoisomères. On peut en retirer une base à point d'ébullition fixe en la dissolvant dans une solution aqueuse bouillante d'acide oxalique en proportion équimoléculaire. Il cristallise par refroidissement de la solution un oxalate qu'on purifie en le recristallisant plusieurs fois dans l'eau bouillante.

La base qu'on retire de ce sel par un traitement à la soude caustique possède un p. d'éb. fixe situé à 210,2° sous 724 mm. (corr.). n_D^{20} : 1,4723. d_{20} : 0,8794. P. de f. du chloromercurate 161°; p. de f. du chloroplatinate 265° sous décomposition.

Cette base paraît encore plus hygroscopique et avide d'acide carbonique que son isomère. Une bonne analyse n'a pas pu être obtenue; il a été préparé de son chlorhydrate incristallisable un lot pur pour l'analyse par décomposition, au moyen d'hydrogène sulfuré,

de son chloromercurate recristallisé. La composition centésimale complète de ce chlorhydrate résulte des chiffres suivants:

4,053 mgr. subst. ont donné 9,320 mgr. CO₂ et 4,210 mgr. H₂O
 3,795 mgr. subst. ont donné 0,2546 cm³ N₂ (22°, 723 mm)
 5,009 mgr. subst. ont donné 3,780 mgr. AgCl

C₁₀H₂₂NCl Calculé C 62,62 H 11,57 N 7,31 Cl 18,50%
 Trouvé „ 62,71 „ 11,62 „ 7,39 „ 18,67%

La di-(dihydro-cyclogéranyl)-amine retirée des résidus d'entraînement bout à 160° sous 4 mm. Son chlorhydrate est insoluble dans l'eau, mais soluble dans la plupart des dissolvants organiques.

3,649 mgr. subst. ont donné 10,923 mgr. CO₂ et 4,350 mgr. H₂O
 4,575 mgr. subst. ont donné 0,1940 cm³ N₂ (21°, 740,5 mm)

C₂₀H₃₉N Calculé C 81,82 H 13,40 N 4,78%
 Trouvé „ 81,64 „ 13,34 „ 4,80%

Traitement de la dihydro-cyclogéranylamine par l'acide nitreux.

100 gr. de dihydro-cyclogéranylamine de p. d'éb. 212,5° sont dissous dans une solution de 100 gr. d'acide acétique cristallisable dans 500 gr. d'eau. A cette solution refroidie vers 5° on ajoute en une fois la dissolution de 50 gr. de nitrite de sodium dans 200 gr. d'eau. Un dégagement d'azote s'établit peu à peu et la température du mélange s'élève vers 60°. Après une heure, on chauffe le mélange pendant une heure au bain de vapeur, puis, après avoir alcalinisé la solution avec du carbonate de sodium, on entraîne le tout à la vapeur d'eau. La couche surnageante du distillat est décantée et soumise à une distillation fractionnée dans le vide. Il passe au début le *triméthyl-cycloheptène* (III) qui bout à 35° sous 4 mm. et à 165,5° sous 732 mm. (corr.). n_D²⁰: 1,4593; d₂₀: 0,8288.

3,415 mgr. subst. ont donné 10,882 mgr. CO₂ et 4,056 mgr. H₂O
 C₁₀H₁₈ Calculé C 86,87 H 13,13%
 Trouvé „ 86,91 „ 13,29%

Ce qui distille ensuite n'a pas un point d'ébullition fixe. Tout ce qui passe entre 65° et 85° est réuni et chauffé pendant 15 minutes à 140° avec un poids égal d'anhydride phtalique. La masse refroidie et pulvérisée est introduite sous agitation dans un excès de solution de carbonate de sodium à 10 %, en présence d'un peu de benzène. Lorsque la dissolution est complète, la solution aqueuse devant avoir une réaction nettement alcaline, on sépare la couche benzénique, on épuise encore une fois la solution aqueuse avec du benzène, puis on la sature de soude caustique et on entraîne le tout à la vapeur d'eau. On obtient ainsi le cyclocitronellol (IV) dont les constantes ne se sont pas montrées identiques à celles qui sont indiquées pour le cyclocitronellol obtenu par A. Müller¹⁾ par cyclisation des esters du citronellol. Les constantes du cyclocitronellol obtenu selon le procédé

¹⁾ B. 54, 1466 (1921).

ci-dessus décrit sont: p. d'éb. 81° sous 4 mm.; α_D^{20} : 0° ; d_{20} : 0,9118; n_D^{20} : 1,4671.

3,300 mgr. subst. ont donné 9,323 mgr. CO_2 et 3,985 mgr. H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ Calculé C 76,84 H 12,91%

Trouvé „ 77,04 „ 13,14%

Analyse de l'allophanate, p. de f. 172° .

3,885 mgr. subst. ont donné 0,4038 cm^3 N_2 (22° , 729 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$ Calculé N 11,57 Trouvé N 11,54%

En raison de la discordance que j'ai rencontrée entre les constantes du cyclocitronellol que j'ai ainsi préparé et celles qui ont été indiquées par A. Müller (loc. cit.), j'ai transformé ce produit en dihydro-cyclocitral puis en acide dihydro-cyclogéranique pour en certifier la constitution.

Dihydro-cyclocitral (V). A 10 gr. de cyclocitronellol, on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de 6,7 gr. de bichromate de sodium et 9,1 gr. d'acide sulfurique à 92 % dans 40 gr. d'eau. Après une heure d'agitation, la couche huileuse est décantée et entraînée à la vapeur d'eau. Le distillat décanté est transformé en semicarbazone qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool et dont on retire le dihydro-cyclocitral par hydrolyse en présence d'acide oxalique. P. d'éb. 62° sous 4 mm.

4,570 mgr. subst. ont donné 12,040 mgr. CO_2 et 4,430 mgr. H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ Calculé C 77,85 H 11,77%

Trouvé „ 78,11 „ 11,71%

Analyse de la semicarbazone, p. de f. 185° .

3,775 mgr. subst. ont donné 8,680 mgr. CO_2 et 3,413 mgr. H_2O

4,806 mgr. subst. ont donné 0,8555 cm^3 N_2 (21° , 732 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ Calculé C 62,51 H 10,02 N 19,90%

Trouvé „ 62,71 „ 10,12 „ 19,91%

Le dihydro-cyclocitral a déjà été obtenu par Skita¹⁾ par hydrogénation catalytique du β -cyclocitral, mais le point de fusion de sa semicarbazone n'est pas indiqué.

Acide dihydro-cyclogéranique (VI). A une solution de 17 gr. de nitrate d'argent dans 100 cm^3 d'eau, on ajoute la solution contenant 6 gr. de soude caustique (1,5 mol.) et 7,7 gr. de dihydro-cyclocitral. Ce mélange est agité pendant une journée à une température de 30° à 40° . La solution aqueuse filtrée est extraite au benzène, puis par saturation à l'acide sulfurique dilué, elle fournit l'acide dihydro-cyclogéranique qu'on essore et purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. Le point de fusion de cet acide a été trouvé à 82° et il n'a subi aucune dépression en mélange avec l'acide dihydro-cyclogéranique préparé selon Wallach²⁾ par hydrogénation catalytique d'acide cyclogéranique en présence de palladium.

¹⁾ B. **42**, 1635 (1909); D.R.P. 230724, Frdl. **10**, 95.

²⁾ A. **418**, 56 (1919).

La constitution du cyclocitronellol préparé par désamination de la dihydro-cyclogéranylamine est donc ainsi démontrée, malgré la divergence de ses constantes à l'égard de celles qui ont été indiquées par A. Müller (loc. cit.).

Il est possible que ces divergences soient dues à la stéréoisomérisie de la base de départ. En effet, la dihydro-cyclogéranylamine de p. d'éb. 210,2°, traitée dans les mêmes conditions, a fourni un cyclocitronellol dont les constantes sont un peu différentes. P. d'éb. 85° sous 4 mm.; n_D^{20} : 1,4683; d_{20} : 0,9124; p. de f. de l'allophanate 132°, les compositions centésimales de ces produits étant les mêmes.

Triméthyl-cycloheptanols (VII ou VIIbis). La solution benzénique séparée dans le traitement phtalique précédemment décrit, contient les triméthyl-cycloheptanols qui ne sont pas entrés en combinaison avec l'anhydride phtalique. Ces alcools qui distillent dans le vide de 4 mm. entre 65° et 75° peuvent difficilement être nettement séparés par distillation. La composition centésimale du mélange des isomères est cependant celle qui répond à la formule $C_{10}H_{20}O$.

4,705 mgr. subst. ont donné 13,273 mgr. CO_2 et 5,410 mgr. H_2O

$C_{10}H_{20}O$	Calculé C 76,84	H 12,91%
Trouvé „	76,94	„ 12,86%

L'identification de ces heptanols a été effectuée par leur transformation en cétones qu'il a été possible de séparer par leurs semicarbazones.

Triméthyl-cycloheptanones (VIII ou VIIIbis). 100 gr. du mélange des triméthyl-cycloheptanols sont additionnés de 500 cm³ d'eau, et, en agitant bien, on ajoute la solution de 67 gr. de bichromate de sodium et de 91 gr. d'acide sulfurique 92 % dans 500 cm³ d'eau. La température du mélange s'élève vers 40° tandis que sa couleur passe peu à peu au vert. On termine la réaction en chauffant à une douce ébullition tout en agitant, puis on entraîne le tout à la vapeur d'eau. Le distillat est décanté et soumis à une distillation fractionnée dans le vide. On obtient en tête une certaine quantité du même triméthyl-cycloheptène déjà rencontré précédemment, puis entre 50° et 75°, il passe un mélange de cycloheptanols non transformés et de cycloheptanones. Ce mélange traité par la semicarbazide en solution hydro-éthanolique laisse cristalliser une semicarbazone qui, après recristallisation dans l'alcool, possède un p. de f. situé entre 190° et 192°. Par hydrolyse en présence d'acide oxalique, cette semicarbazone fournit la triméthyl-cycloheptanone (VIII ou VIIIbis) qui bout à 58° sous 4 mm. et à 207° sans décomposition sous 733 mm.

3,333 mgr. subst. ont donné 9,517 mgr. CO_2 et 3,485 mgr. H_2O

$C_{10}H_{18}O$	Calculé C 77,85	H 11,75%
Trouvé „	77,87	„ 11,70%

Analyse de la semicarbazone.

4,195 mgr. subst. ont donné 0,7379 cm³ N_2 (21°, 738 mm)

$C_{11}H_{21}ON_3$	Calculé N 19,90	Trouvé N 19,83%
--------------------	-----------------	-----------------

La solution mère hydro-alcoolique de semicarbazone dont l'alcool a été chassé par distillation est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau qui sépare du triméthyl-cycloheptanol non transformé. Le résidu d'entraînement constitue une masse incristallisable, d'aspect vitreux, qui fournit par hydrolyse en présence d'acide oxalique une triméthyl-cycloheptanone dont le p. d'éb. est situé à 55° sous 4 mm.

4,276 mgr. subst. ont donné 12,180 mgr. CO₂ et 4,560 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₁₈ O	Calculé C 77,85	H 11,75%
	Trouvé „ 77,68	„ 11,88%

Ether glycidique (X) dérivé de la 1,1,4-triméthyl-cycloheptanone provenant de la semicarbazone crist., p. de f. 190°.

Un mélange de 50 gr. de triméthyl-cycloheptanone et de 59,6 gr. d'éther chloracétique est introduit goutte à goutte dans 200 cm³ de benzène sec contenant en suspension 36,3 gr. de méthylate de sodium à 72 %. Pendant toute la durée du mélange qui est effectué sous agitation, on maintient une température de 15 à 20°. On abandonne jusqu'au lendemain la masse totale qu'on sature ensuite d'acide acétique et qu'on lave à l'eau. Après avoir chassé le benzène au bain de vapeur, le résidu est distillé dans le vide, et après la séparation d'un peu de cétone inaltérée, on recueille l'éther glycidique qui passe vers 115° sous 4 mm. et qu'on soumet directement à l'opération suivante.

Aldéhyde 1,1,4-triméthyl-cycloheptyl-formique-2 ou -3 (XII). 50 gr. d'éther glycidique précédent sont mélangés avec 25 gr. de solution de potasse caustique à 50 % additionnée de 75 cm³ d'eau, et sous agitation ce mélange est chauffé vers 50°. Une dissolution rapide se produit avec élévation de la température à 65°. Après refroidissement, on introduit 16 gr. d'acide oxalique cristallisé et on entraîne l'aldéhyde à la vapeur d'eau.

P. d'éb. 65—67° sous 4 mm.

4,529 mgr. subst. ont donné 13,020 mgr. CO₂ et 4,955 mgr. H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O	Calculé C 78,50	H 11,99%
	Trouvé „ 78,40	„ 12,24%

Analyse de la semicarbazone, p. de f. 121°.

3,864 mgr. subst. ont donné 0,6693 cm³ N₂ (30°, 730 mm.)

C ₁₂ H ₂₃ ON ₃	Calculé N 18,66	Trouvé N 18,73%
---	-----------------	-----------------

1,1,4-Triméthyl-cyclohepténone (IX). 150 gr. de triméthyl-cycloheptène (III) sont dissous dans 500 cm³ d'alcool éthylique. Pendant l'ébullition au reflux on y introduit en 4 heures environ la solution de 120 gr. d'anhydride sélénieux dans 500 cm³ d'alcool. On maintient ensuite l'ébullition pendant 4 heures, on soumet le résidu à un entraînement à la vapeur, après avoir chassé l'alcool par distillation. Tout le produit décanté est transformé en semicarbazone en solution hydro-alcoolique, et la semicarbazone purifiée par recris-

tallisation dans l'alcool fournit par hydrolyse, en présence d'acide oxalique, la cétone à l'état pur.

P. d'éb. de la triméthyl-cyclohepténone 66—68° sous 4 mm.

4,083 mgr. subst. ont donné 11,802 mgr. CO₂ et 3,929 mgr. H₂O

C₁₀H₁₆O Calculé C 78,88 H 10,60%

Trouvé „ 78,83 „ 10,77%

Analyse de la semicarbazone, p. de f. 195—196°.

3,690 mgr. subst. ont donné 0,6693 cm³ N₂ (23°, 725,5 mm.)

C₁₁H₁₉ON₃ Calculé N 20,09 Trouvé N 19,97%

Ether glycidique (XI) préparé à partir de la triméthyl-cyclohepténone précédente.

Dans 100 gr. de benzène sec contenant 23,1 gr. de méthylate de sodium sec à 72 % et refroidi à +10°, on introduit goutte à goutte en agitant et à la température maximum de 20°, un mélange de 32 gr. de triméthyl-cyclohepténone et 39,4 gr. d'éther chloracétique. On abandonne le mélange jusqu'au lendemain, et après neutralisation à l'acide acétique et lavage à l'eau, le benzène est chassé au bain-marie. Le résidu distillé dans le vide fournit l'éther glycidique qui bout à 124° sous 4 mm.

5,719 mgr. subst. ont donné 14,779 mgr. CO₂ et 4,800 mgr. H₂O

C₁₄H₂₂O₃ Calculé C 70,54 H 9,31%

Trouvé „ 70,48 „ 9,39%

Aldéhyde 1,1,4-triméthyl-cycloheptényl-formique-5 (XII).

La position du groupe aldéhydique n'est pas indiquée ici avec certitude.

36 gr. d'éther glycidique précédent sont additionnés de 20 gr. de potasse caustique en solution à 50 % et de 60 cm³ d'eau. Ce mélange chauffé à 30° sous agitation se clarifie brusquement, puis le sel de potassium de l'acide glycidique cristallise. A ce mélange, on ajoute 13 gr. d'acide oxalique crist. et on chauffe au bain de vapeur. Un dégagement de gaz carbonique se manifeste; quand il est calmé, on entraîne à la vapeur d'eau l'aldéhyde qu'on purifie par distillation dans le vide.

P. d'éb. 72° sous 4 mm.

Analyse de la semicarbazone, p. de f. 194°.

3,984 mgr. subst. ont donné 9,435 mgr. CO₂ et 3,451 mgr. H₂O

6,148 mgr. subst. ont donné 1,029 cm³ N₂ (25°, 732 mm)

C₁₂H₂₁ON₃ Calculé C 64,52 H 9,48 N 18,83%

Trouvé „ 64,59 „ 9,69 „ 18,77%

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothée Hohl*.

Laboratoires Scientifiques *L. Givaudan & Cie.*,
Vernier-Genève.